

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Georges CHAMPIER

AGRÉGÉ DE SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE — ÉTUDE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN
MONOCRISTAL DE LITHIUM

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 juin 1958 devant la commission d'examen.

M. E. URION.....	<i>Président</i>
J. BARRIOL.....	} <i>Examineurs</i>
J. CHAPELLE.....	
P. OLMER.....	

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}

120, BOUL. ST-GERMAIN, PARIS, 6^e

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Georges CHAMPIER

AGRÉGÉ DE SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE — ÉTUDE DE LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR UN
MONOCRISTAL DE LITHIUM

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 juin 1958 devant la commission d'examen.

M. E. URION.....	<i>Président</i>
J. BARRIOL.....	} <i>Examineurs</i>
J. CHAPELLE.....	
P. OLMER.....	



LIBRAIRIE MASSON ET C^e

120, BOUL. ST-GERMAIN, PARIS, 6^e

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doven..... E. URION.

Assesseur. M. ÉCHEVIN.

Doyens honoraires. MM. HUSSON, CORNUBERT, DELSARTE.

Professeurs honoraires : MM. DARMOIS, E., GUTTON, CROZE, DARMOIS, G., RAYBAUD, FALLOT, LAFFITE, LERAY, HUSSON, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, DE MALLEMANN, LONGCHAMON.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS

MM. CORNUBERT....	Chimie organique.
CHEVALLIER....	Physique.
URION.....	Chimie biologique.
DELSARTE....	Analyse supérieure.
RÉMY.....	Zoologie.
ROUBAULT....	Géologie.
N.	Chimie minérale.
GUÉRIN.....	Chimie industrielle.
N.	Chimie physique.
VEILLET....	Biologie animale.
N.	Mathématiques appliquées.
ÉCHEVIN.....	Botanique.
WAHL.....	Chimie organique indus- trielle.

MM. BARRIOL	Chimie théorique.
BIZETTE	Physique.
GUILLEN	Électronique.
GIBERT	Génie chimique.
HERVÉ	Calcul différentiel et intégral.
LEGRAS	Mécanique rationnelle.
CHAPELLE	Physique.
DAVID	Chimie biologique.
BOLFA	Minéralogie.
NICLAUSE	Chimie.
FAIVRE	Physique appliquée.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM. WERNER.....	Botanique.
AUBRY	Chimie.
FRUHLING	Radiotechnique.
GAYET	Physiologie.
COMOLET	Mécanique physique.
MANGENOT	Phytopathologie.
LIONS.....	M. M. P.
GARNIER.....	Agronomie.
BRUHAT.....	Mathématique générales.
COPPENS	Radiogéologie.

MM. DUVAL	Chimie.
SADRAN	Géochimie.
CHAPON	Chimie biologique.
HADNI	Physique.
ROIZEN	Physique.
HILLY	Géologie de la Lorraine.
MALAPRADE . .	Chimie.
RÉGNIER	Chimie minérale.
LE GOFF	Génie chimique.

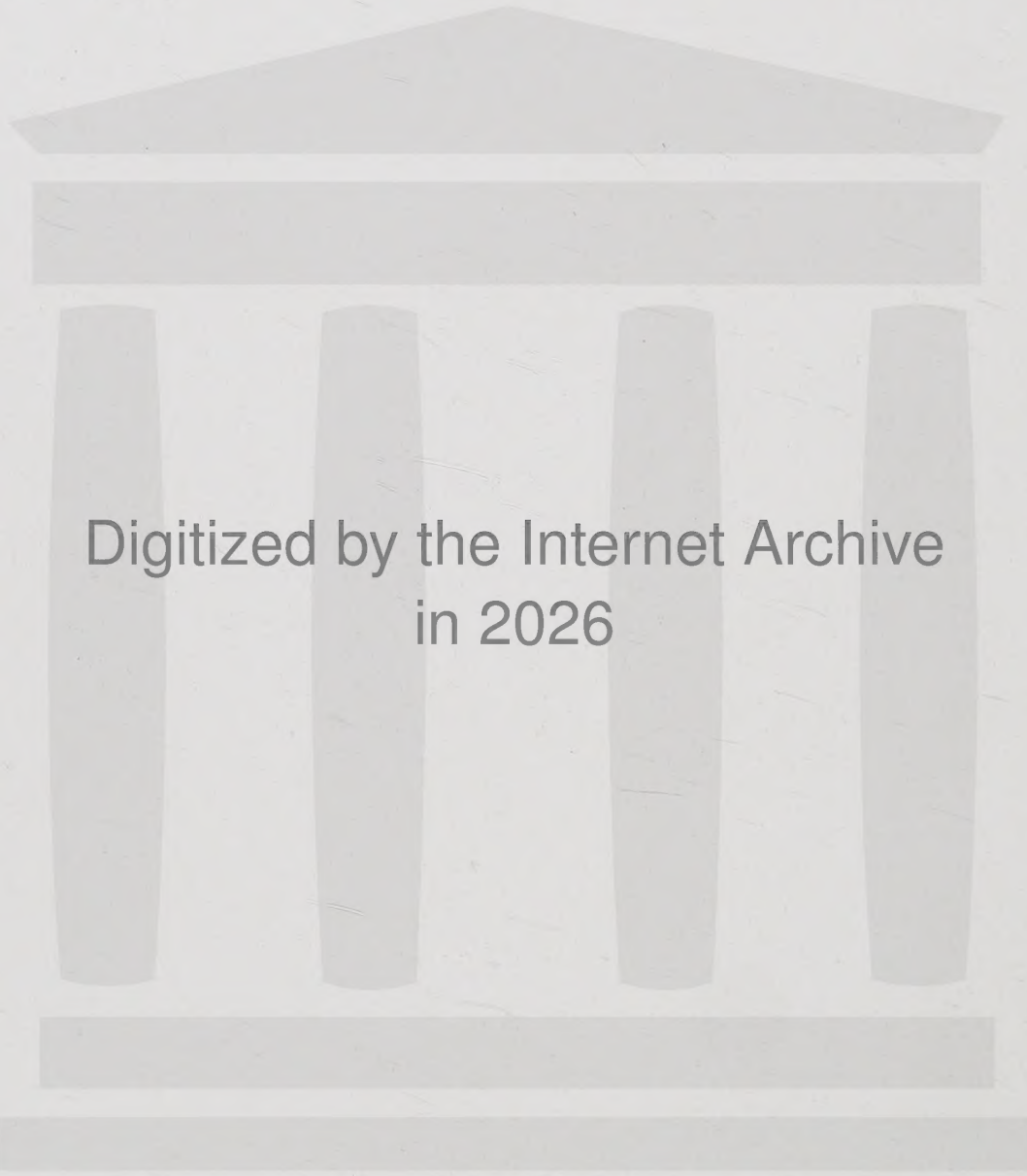
MM. KERN.....	Minéralogie.
WEPPE.....	Minéralogie appliquée.
BERNARD.....	Géologie.
LERMUSIAUX.....	Physique appliquée.
ARAGNOL.....	M. P. C.

Secrétaire : M. LAPOINTE.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy. J'exprime ma profonde reconnaissance à M. P. OLMER, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a accueilli dans ce laboratoire et qui n'a cessé de porter un grand intérêt à mon travail. J'ai emprunté aux travaux de M. J. LAVAL, professeur au Collège de

France, les bases théoriques de cette recherche, je le prie de trouver ici l'expression de ma grande gratitude. Je remercie également M. H. CURIEN, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, dont la thèse a été pour moi un guide précieux.

Je remercie l'Institut Européen de Calcul Scientifique et la Compagnie I. B. M. qui ont mis gracieusement à ma disposition l'ordinateur 704 pour le calcul des fréquences.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555808_0031

Étude de la diffusion des rayons X par un monocristal de lithium

I. — THÉORIE

PAR G. CHAMPIER,

Laboratoire de Physique métallique, École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, Nancy.

Sommaire. — On rappelle les résultats de la théorie de la dynamique du réseau cristallin et de la théorie de la diffusion des rayons X.

Supposant, dans le cas particulier du réseau cubique centré, que les forces entre premiers et seconds voisins sont quelconques et qu'elles sont centrales entre troisièmes voisins, on introduit cinq coefficients de force pour décrire les propriétés élastiques du réseau. Les fréquences des ondes d'agitation thermique s'expriment simplement en fonction de ces cinq coefficients. Il en est de même des constantes élastiques.

La mesure du flux de rayons X diffusé par un monocristal permet de calculer les fréquences des ondes élastiques qui contribuent à la diffusion et d'en déduire les valeurs des coefficients de force interatomiques.

On précise dans quelles conditions le flux diffusé par un monocristal de lithium a été mesuré et l'on indique quels sont les facteurs qui les ont déterminées : intensité du flux, divergence du faisceau, zone à explorer dans le réseau réciproque et limitations résultant de la construction du spectromètre.

On décrit le dispositif qui a permis d'obtenir des monocristaux de lithium ayant une épaisseur de 3 mm et une surface de plusieurs centimètres carrés.

On indiquera dans un prochain bulletin les résultats obtenus au cours de cette étude.

INTRODUCTION.

L'étude de la diffusion des rayons X par un monocristal de lithium fait l'objet de ce travail. En dehors des réflexions sélectives de Bragg, cette diffusion provient de l'effet Compton, des imperfections du cristal et de l'agitation thermique. Connaissant la part qui revient à ce dernier processus, il est possible d'en tirer des renseignements sur la dynamique du réseau cristallin du lithium.

De nombreux travaux ont été consacrés à des études analogues sous l'impulsion de M. J. Laval (1939-1942), sur l'aluminium par M. P. Olmer (1948), sur le fer α par M. H. Curien (1952) et sur le sel gemme par M. P. Mériel (1955).

Les propriétés élastiques du réseau du lithium sont mal connues et le but de ce travail est de

déterminer, même en première approximation, les valeurs des différents coefficients qui les caractérisent.

La mesure du flux diffusé permet d'évaluer simplement les fréquences des ondes d'agitation thermique pilotées par des vecteurs d'onde particuliers et d'en déduire par le calcul les coefficients de force interatomiques, les constantes élastiques, le spectre des fréquences de vibration et enfin la chaleur spécifique.

Les deux premières parties de cet exposé sont consacrées à un rappel de la théorie de la dynamique du réseau cristallin et à un rappel de la théorie de la diffusion des rayons X. La troisième partie traite du dispositif expérimental et du principe des mesures. Les résultats obtenus sont présentés dans la quatrième partie.

CHAPITRE I-I

DYNAMIQUE DU RÉSEAU CRISTALLIN
APPLICATION AU LITHIUM

§ I-I-1. COEFFICIENTS

DE FORCE INTERATOMIQUES DU RÉSEAU.

Un cristal métallique est constitué par un assemblage d'ions positifs et d'électrons libres. Pour une configuration donnée (X) des ions, les valeurs des énergies associées aux différents états électroniques sont des fonctions de cette configuration. Soit $\Phi(X)$ l'énergie électronique totale correspondant au niveau d'énergie le plus bas, on montre que $\Phi(X)$ représente l'énergie potentielle des ions. Pour une configuration voisine ($X + u$) cette énergie potentielle peut être exprimée sous forme d'un développement en série. On limite en général ce développement aux termes du second ordre et il est possible d'établir un certain nombre de relations entre ses coefficients et les constantes élastiques du métal.

Born (1915-1923) a exposé la dynamique du réseau cristallin en supposant que les deux atomes exercent l'un sur l'autre une force dirigée suivant la droite qui les réunit et fonction uniquement de leur distance. Laval (1952) a repris cette théorie en excluant l'hypothèse des forces centrales. Il a donné une représentation tensorielle à la force entre deux atomes. Nous rappellerons rapidement les résultats de cette étude en nous limitant au cas où la maille ne contient qu'un seul atome.

Si tous les atomes du cristal occupent leurs positions d'équilibre, la force résultante qui agit sur un atome donné (m) est nulle. Si cette configuration n'est pas réalisée tous les atomes (m') du cristal exercent une force F^m sur l'atome (m). Cette force a pour composantes

$$(I-I) \quad F_{\alpha}^m = \sum_{\beta, m'} C_{\alpha\beta}^{m-m'} u_{\beta}^{m'} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

$$\text{avec} \quad C_{\alpha\beta}^{m-m'} = - \frac{\partial^2 W^{m-m'}}{\partial u_{\alpha}^{m-m'} \partial u_{\beta}^{m-m'}}$$

$W^{m-m'}$ représente l'énergie potentielle mutuelle des deux atomes (m) et (m'). Les vecteurs u^m et $u^{m'}$ désignent leurs déplacements, et le vecteur $u^{m-m'}$ leur déplacement relatif. Les coefficients $C_{\alpha\beta}^{m-m'}$ jouent le rôle de constantes de force, nous les appellerons coefficients de force interatomiques du réseau.

L'interaction de deux atomes (m) et (m') fait intervenir 6 coefficients de force $C_{\alpha\beta}^{m-m'}$. Ils sont fonctions de la distance qui sépare les deux atomes et ils peuvent être considérés comme négligeables à partir d'une certaine distance. En outre, les propriétés de symétrie des réseaux ont pour effet de réduire le nombre des coefficients indépendants. Il sera ainsi possible de décrire les propriétés élastiques d'un réseau cristallin à partir d'un nombre assez limité de coefficients.

§ I-I-2. DYNAMIQUE DU RÉSEAU.

L'équation de la dynamique appliquée à l'atome (m) du cristal s'écrit :

$$(I-2) \quad m_A \ddot{u}_{\alpha}^m = F_{\alpha}^m = \sum_{\beta, m'} C_{\alpha\beta}^{m-m'} u_{\beta}^{m'}$$

m_A désigne la masse de l'atome. Si le cristal contient N atomes, il y aura ainsi $3N$ équations. La résolution de ce système d'équations sera rendue possible moyennant certaines hypothèses simplificatrices qui tiendront compte de la nature périodique du réseau cristallin. En effet les atomes ne peuvent pas se déplacer indépendamment les uns des autres, leurs oscillations constituent des trains d'ondes élastiques qui se propagent à travers le cristal. On cherche donc des solutions sous formes d'ondes harmoniques planes. On trouve que tout vecteur d'onde S pilote trois ondes dont les carrés des pulsations sont égaux aux valeurs propres d'une matrice $[I]$ dite matrice de Fourier et dont les éléments $\gamma_{\alpha\beta}$ sont des fonctions linéaires des coefficients de forces interatomiques.

Si le cristal contient N atomes, le système admet $3N$ degrés de liberté ; à chaque vecteur d'onde S sont associés trois degrés de liberté, nous devons donc considérer N vecteurs S indépendants. Deux vecteurs d'onde qui ne diffèrent que par une translation du réseau réciproque donnant lieu aux mêmes vibrations, nous admettrons les conditions cycliques de Born : les affixes des vecteurs de propagation fondamentaux se répartissent dans la première zone de Brillouin, aux nœuds d'un réseau élastique déduit du réseau réciproque par une homothétie de rapport $1/\sqrt{N}$.

Quand le vecteur d'onde devient suffisamment petit pour que la longueur d'onde $\Lambda = 1/S$ soit très grande devant la distance entre atomes voisins, on peut développer les éléments de la matrice de Fourier en série de Taylor par rap-

port aux composantes du vecteur d'onde. On peut alors identifier la matrice obtenue avec la matrice qui permet de calculer les vitesses de propagation des ondes acoustiques en élasticité classique. On en déduit les expressions des constantes élastiques macroscopiques en fonction des coefficients de force interatomiques.

Laval a montré que les déformations produites par les ondes élastiques sont essentiellement différentes des déformations statiques. Dans le cas général, elles sont régies par 81 *constantes élastiques dynamiques*, lesquelles prennent 45 valeurs distinctes. Les déformations statiques sont décrites à partir de 36 *constantes élastiques statiques* qui prennent seulement

sept coefficients atomiques indépendants : α_1 et β_1 pour les premiers voisins ; α_2 et β_2 pour les seconds voisins ; α_3 , β_3 et γ_3 pour les troisièmes voisins. L'hypothèse des forces centrales entre atomes réduit le nombre des coefficients indépendants, il en résulte en effet les égalités :

$$\alpha_1 = \beta_1 \quad \beta_2 = 0 \quad \alpha_3 = 0 \quad \beta_3 = \gamma_3$$

Dans la suite de notre étude, nous supposons que les forces interatomiques avec les troisièmes voisins sont centrales et nous ne garderons par conséquent que cinq coefficients α_1 , β_1 , α_2 , β_2 et β_3 . Le calcul donne pour les coefficients de la matrice de Fourier :

$$(I-3) \quad \begin{cases} \gamma_{11}(S) = \frac{4}{m_A} [2\alpha_1 (1 - \cos 2\pi a S_1 \cos 2\pi a S_2 \cos 2\pi a S_3) \\ \quad + \alpha_2 \sin^2 2\pi a S_1 + \beta_2 (\sin^2 2\pi a S_2 + \sin^2 2\pi a S_3) \\ \quad + \beta_3 (2 - \cos 4\pi a S_1 \cos 4\pi a S_2 - \cos 4\pi a S_1 \cos 4\pi a S_3)] \\ \gamma_{23}(S) = \frac{4}{m_A} [2\beta_1 \cos 2\pi a S_1 \sin 2\pi a S_2 \sin 2\pi a S_3 + \beta_3 \sin 4\pi a S_2 \sin 4\pi a S_3] \end{cases}$$

21 valeurs distinctes. L'hypothèse des forces centrales entre atomes ne permet pas d'établir une distinction entre les constantes élastiques dynamiques et les constantes élastiques statiques ; elle conduit aux mêmes conclusions que l'élasticité classique. Dans le cas particulier du système cubique, elle conduit à la relation de Cauchy $c_{12} = c_{44}$; or, cette relation n'est vérifiée exactement par aucun des métaux cristallisant dans ce système.

§ I-I-3. APPLICATION AU LITHIUM.

Le lithium cristallise dans le système cubique centré ; soit $2a$ l'arête de la maille cubique, l'atome placé à l'origine est entouré de huit premiers voisins placés à une distance $a\sqrt{3}$ sur les axes de symétrie ternaire, de six deuxième voisins placés à une distance $2a$ sur les axes de symétrie quaternaire et de douze troisièmes voisins placés à une distance $2a\sqrt{2}$, sur les axes de symétrie binaire. Nous vérifierons *a posteriori* que l'action des atomes plus éloignés est négligeable.

1) Coefficients de force.

Curien (1952) a appliqué les résultats de la dynamique du réseau cristallin au cas particulier du réseau cubique centré. Il a ainsi introduit

Les autres éléments s'en déduisent par permutation circulaire sur les indices. S_1 , S_2 et S_3 désignent les composantes du vecteur d'onde.

2) Constantes élastiques.

Un métal cristallisant dans le système cubique centré a trois constantes élastiques dynamiques $(c_{ij})_D$ indépendantes et trois constantes élastiques statiques $(c_{ij})_S$. Elles sont liées par les relations suivantes :

$$(I-4) \quad \begin{cases} (c_{11})_D = (c_{11})_S \\ (c_{12})_D = 3(c_{12})_S - 2(c_{44})_S \\ (c_{44})_D = 2(c_{44})_S - (c_{12})_S \end{cases}$$

On trouve pour les expressions des constantes élastiques dynamiques en fonction des coefficients de force interatomiques :

$$(I-5) \quad \begin{cases} a(c_{11})_D = \alpha_1 + \alpha_2 + 4\beta_3 \\ a(c_{12})_D = -\alpha_1 + 2\beta_1 - \beta_2 + 2\beta_3 \\ a(c_{44})_D = \alpha_1 + \beta_2 + 2\beta_3 \end{cases}$$

3) Positions particulières du vecteur d'onde.

Le réseau réciproque du réseau cubique centré (arête $2a$) est un réseau cubique à faces centrées (arête $1/a$). La première zone de Brillouin est un dodécaèdre rhomboïdal. La symétrie du système permet d'en restreindre l'étude au $1/48$.

Si le vecteur d'onde est pris suivant un axe de symétrie, les expressions des éléments de la matrice de Fourier se simplifient. Il est même possible de résoudre simplement l'équation donnant les fréquences des ondes associées.

a) *Vecteur d'onde dirigé suivant un axe de symétrie d'ordre 4*, ($S_1, S_2 = S_3 = 0$).

Nous obtenons :

$$(I-6) \quad \begin{cases} \gamma_{11} = \frac{16}{m_A} [\alpha_1 + (\alpha_2 + 4\beta_3) \cos^2 \pi a S_1] \sin^2 \pi a S_1 \\ \gamma_{22} = \gamma_{33} = \frac{16}{m_A} [\alpha_1 + (\beta_2 + 2\beta_3) \cos^2 \pi a S_1] \sin^2 \pi a S_1 \\ \gamma_{12} = \gamma_{32} = \gamma_{31} = 0. \end{cases}$$

Le vecteur d'onde pilote une oscillation longitudinale de pulsation ω_L et deux oscillations transversales de même pulsation ω_T .

$$(I-7) \quad \begin{cases} \omega_L^2 = \gamma_{11} \\ \omega_T^2 = \gamma_{22}. \end{cases}$$

A la limite de la zone, $S_1 = \frac{1}{2a}$, l'équation séculaire admet une racine triple :

$$(I-8) \quad \omega_L^2 = \omega_T^2 = \frac{16\alpha_1}{m_A} = \frac{4}{m_A} N_4$$

avec $N_4 = \pi^2 m_A v_4^2$.

L'orientation du trièdre trirectangle formé par les vecteurs propres est indéterminée. La longueur d'onde correspondante est égale à l'arête $2a$ de la maille cubique centrée. Tout se passe comme si les deux réseaux cubiques simples qui constituent le réseau cubique centré oscillaient en bloc, les phases des deux oscillations étant opposées.

b) *Vecteur d'onde dirigé suivant un axe de symétrie d'ordre 3*, ($S_1 = S_2 = S_3$).

Les coefficients de la matrice de Fourier sont égaux à :

$$(I-9) \quad \begin{cases} \gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33} = \frac{4}{m_A} [2\alpha_1 (1 - \cos^3 2\pi a S_1) + (\alpha_2 + 2\beta_2) \sin^2 2\pi a S_1 + 2\beta_3 \sin^2 4\pi a S_1] \\ \gamma_{12} = \gamma_{23} = \gamma_{31} = \frac{8}{m_A} (\beta_1 + 2\beta_3 \cos 2\pi a S_1) \sin^2 2\pi a S_1 \cos 2\pi a S_1. \end{cases}$$

La résolution de l'équation séculaire montre que le vecteur d'onde $\mathbf{S}$ pilote une vibration longitudinale de pulsation ω_L et deux vibrations transversales de même pulsation ω_T :

$$(I-10) \quad \begin{cases} \omega_L^2 = \gamma_{11} - \gamma_{12} \\ \omega_T^2 = \gamma_{11} + 2\gamma_{12} \end{cases}$$

A la limite de la zone, $S_1 = S_2 = S_3 = \frac{1}{4a}$, les pulsations ω_L et ω_T deviennent égales et

l'orientation du trièdre trirectangle formé par les vecteurs propres est indéterminée :

$$(I-11) \quad \omega_L^2 = \omega_T^2 = \frac{4}{m_A} (2\alpha_1 + \alpha_2 + 2\beta_2) = \frac{4}{m_A} N_3$$

avec $N_3 = \pi^2 m_A v_3^2$.

c) *Vecteur d'onde dirigé suivant un axe de symétrie d'ordre 2*, ($S_1 = S_2, S_3 = 0$).

Nous obtenons :

$$(I-12) \quad \begin{cases} \gamma_{11} = \gamma_{22} = \frac{4}{m_A} [2\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_2 + 2\beta_3 (1 + 2\cos^2 2\pi a S_1)] \sin^2 2\pi a S_1 \\ \gamma_{33} = \frac{8}{m_A} [\alpha_1 + \beta_2 + 2\beta_3] \sin^2 2\pi a S_1 \\ \gamma_{13} = \gamma_{23} = 0 \\ \gamma_{12} = \frac{8}{m_A} [\beta_1 + 2\beta_3 \cos^2 2\pi a S_1] \sin^2 2\pi a S_1. \end{cases}$$

Les trois oscillations se propagent avec des fréquences différentes. La première est longitudinale. Sa pulsation est donnée par :

$$(I-13) \quad \omega_L^2 = \gamma_{11} + \gamma_{12}.$$

Les deux dernières sont transversales pures, l'une avec un vecteur propre parallèle à la direction $[001]$, l'autre avec un vecteur propre parallèle à la direction $[1\bar{1}0]$

$$(I-13') \quad \begin{cases} \omega_{2T}^2 = \gamma_{33} \\ \omega_{2T'}^2 = \gamma_{11} - \gamma_{12} \end{cases}$$

A la limite de la zone de Brillouin, $S_1 = S_2 = \frac{1}{4a}$, ces pulsations deviennent égales à :

$$(I-14) \quad \begin{cases} \omega_{2L}^2 = \frac{4}{m_A} [2\alpha_1 + 2\beta_1 + \alpha_2 + \beta_2 + 2\beta_3] = \frac{4}{m_A} N_{2L} \\ \omega_{2T}^2 = \frac{8}{m_A} [\alpha_1 + \beta_2 + 2\beta_3] = \frac{4}{m_A} N_{2T} \\ \omega_{2T'}^2 = \frac{4}{m_A} [2\alpha_1 - 2\beta_1 + \alpha_2 + \beta_2 + 2\beta_3] = \frac{4}{m_A} N_{2T'} \end{cases}$$

La connaissance des fréquences des oscillations pilotées par des vecteurs d'onde dirigés suivant les axes de symétrie et pris à la limite de la première zone de Brillouin, c'est-à-dire des quantités N_4, N_3, N_{2L}, N_{2T} et $N_{2T'}$, nous permettra de poser un système de cinq équations linéaires à cinq inconnues $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2$ et β_3 . Nous calculerons ainsi les coefficients de force interatomiques, et nous en déduirons les valeurs des constantes élastiques du lithium. Il sera aisé, ensuite, de déterminer les fréquences des trois ondes pilotées par un vecteur d'onde quelconque, de construire le spectre des fréquences de vibration du réseau et d'en déduire la chaleur spécifique à volume constant.

§ I-I-4. LES CONSTANTES ÉLASTIQUES CALCULÉES PAR FUCHS.

Wigner et Seitz (1933, 1934, 1935) ont indiqué une méthode pour calculer par la mécanique quantique l'énergie potentielle $\Phi(X)$ des réseaux du lithium et du sodium à la température de 0°K. Fuchs (1935-1936) a utilisé cette expression de l'énergie pour évaluer les constantes élastiques de ces métaux.

Au cours d'une déformation qui modifie l'allure du polyèdre atomique sans en modifier son volume, Fuchs pose que les variations de certains termes de l'énergie $\Phi(X)$ sont nulles. Deux déformations possèdent cette propriété : 1° une compression et une dilatation égales suivant les directions de deux arêtes de la maille cubique ;

2° un glissement suivant la face du cube. Il peut ainsi évaluer les quantités $(c_{11} - c_{12})$ et c_{44} . Il obtiendrait le même résultat en posant pour $\Phi(X)$ l'énergie potentielle d'un réseau d'ions positifs noyés dans une distribution continue de charge négative. Pour pouvoir calculer les constantes c_{11} et c_{12} , Fuchs a extrapolé jusqu'à 0°K la valeur de la compressibilité mesurée par Bridgman (1938) à la température ordinaire. Compte tenu des hypothèses de calcul d'une part, et de l'extrapolation d'autre part, les

valeurs des constantes élastiques obtenues par Fuchs ne sont que très approximatives.

Les constantes élastiques du lithium n'ont pas été mesurées et toute comparaison avec des valeurs expérimentales est impossible. Celles du sodium ont été mesurées par voie statique et par voie dynamique à 80°K. Le désaccord observé entre les différentes valeurs expérimentales ne permettent pas d'apporter une confirmation au calcul de Fuchs.

CHAPITRE I-II

DIFFUSION DES RAYONS X

§ I-II-1. POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL.

L'influence de l'agitation thermique des atomes d'un réseau cristallin sur l'intensité des rayons X diffusés a été étudiée par Waller (1925), Born (travaux résumés en 1942) et Laval (1939-1941). Nous utiliserons de préférence la méthode de Laval qui relie simplement l'intensité diffusée aux fréquences des ondes d'agitation thermique et nous nous bornerons au cas d'un réseau ne contenant qu'un atome par maille.

Désignons par O l'origine du réseau réciproque, par λ la longueur d'onde de la radiation incidente et par ν sa fréquence. Menons les deux vecteurs TO et TX respectivement parallèles aux rayons X incidents et diffusés et tels que

$|\mathbf{TO}| = |\mathbf{TX}| = 1/\lambda$, les rayons X diffusés ayant très sensiblement la même longueur d'onde que les rayons X incidents. L'angle $2\varphi = (\mathbf{TO}, \mathbf{TX})$ représente l'angle de diffusion. Le vecteur $\mathbf{X} = \mathbf{OX}$ est appelé vecteur de diffusion et X pôle de diffusion (fig. I-1).

Une réflexion sélective de Bragg se produit chaque fois que le pôle de diffusion coïncide avec un nœud du réseau réciproque. L'agitation thermique intervient pour moduler l'intensité de cette réflexion par un facteur dit facteur de Debye-Waller. Si le pôle de diffusion ne coïncide pas avec un nœud du réseau réciproque, le flux diffusé provient de l'effet Compton et des ondes d'agitation thermique.

Les radiations diffusées du premier ordre, de fréquence $\nu \pm \nu_{ai}$ ($i = 1, 2, 3$), correspondent à l'échange d'énergie, gain ou perte d'un quantum élastique ou phonon, entre le photon incident et les ondes d'agitation thermique pilotées par le vecteur d'onde $\mathbf{OX}$. Ces ondes sont encore pilotées par le vecteur d'onde fondamental $\mathbf{S}_\alpha = \mathbf{MX}$, M étant le nœud du réseau réciproque le plus proche du pôle de diffusion X. On peut dire qu'il y a réflexion sélective des rayons X sur les plans d'ondes élastiques ayant pour module du vecteur de propagation $|\mathbf{OX}|$ et par conséquent équidistants de $1/|\mathbf{OX}|$ (fig. I-1a).

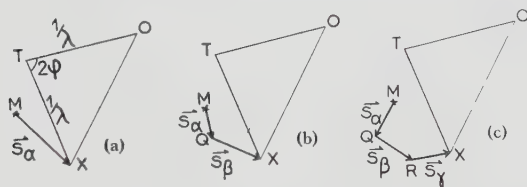


FIG. I-1. — Définition du vecteur de diffusion $\mathbf{OX}$. Positions des vecteurs de propagation fondamentaux $\mathbf{S}_\alpha, \mathbf{S}_\beta, \mathbf{S}_\gamma$ des ondes avec lesquelles le photon incident échange un phonon a) diffusion du premier ordre ; b) diffusion du second ordre ; c) diffusion du troisième ordre.

Laval caractérise l'intensité des radiations diffusées du premier ordre par le pouvoir diffusant du premier ordre P_1 , celui-ci étant égal au rapport de l'intensité des radiations du premier ordre diffusée par un électron du cristal à l'intensité diffusée par un électron libre de J.-J. Thomson dans les mêmes conditions géométriques.

Les radiations diffusées du second ordre correspondent à l'échange d'énergie entre le photon incident et deux ondes d'agitation thermique (α, i) et (β, j) ; les vecteurs d'ondes fondamentaux $\mathbf{S}_\alpha$ et $\mathbf{S}_\beta$ satisfont à la relation $\mathbf{S}_\alpha + \mathbf{S}_\beta = \mathbf{MX}$, M

étant un nœud du réseau réciproque (fig. I-1 b). L'intensité de ces radiations est caractérisée par le pouvoir diffusant du second ordre P_2 . Il existe également des pouvoirs diffusants d'ordre supérieur, en général ils vont en diminuant à mesure que leur ordre croît et pratiquement on se borne à la considération des pouvoirs diffusants du second et du troisième ordre.

Le pouvoir diffusant global P_σ que l'on mesure est égal à la somme du pouvoir diffusant par effet Compton P_c et du pouvoir diffusant dû aux ondes d'agitation thermique $P_1 + P_2 + P_3$. On calcule P_c à partir de relations établies théoriquement. Dans la plupart des cas P_2 et P_3 apparaissent comme des termes correctifs et on peut se borner à une évaluation approximative. Le pouvoir diffusant du premier ordre P_1 est obtenu par différence.

§ I-II-2. POUVOIR DIFFUSANT DU PREMIER ORDRE.

Laval a trouvé pour le pouvoir diffusant du premier ordre l'expression suivante :

$$(I-15) \quad P_1 = \frac{|\mathbf{X}|^2 f^2 H^2}{Z m_A} \sum_{i=1}^3 \frac{E_{\alpha i}}{\nu_{\alpha i}^2} \cos^2(\mathbf{X}, \mathbf{u}_{\alpha i})$$

$\mathbf{X} = \mathbf{OX}$ vecteur de diffusion déterminé par la photométrie en cause

f facteur de structure atomique,

H facteur de Debye-Waller,

Z nombre atomique ($Z = 3$),

m_A masse de l'atome,

$E_{\alpha i}$ énergie de l'onde de fréquence $\nu_{\alpha i}$,

$\nu_{\alpha i}$ fréquence de l'onde i pilotée par le vecteur d'onde $\mathbf{S}_\alpha$,

$\mathbf{u}_{\alpha i}$ vecteur propre de l'onde (α, i) .

Rappelons qu'un vecteur d'onde dirigé suivant un axe de symétrie pilote une vibration longitudinale et deux vibrations transversales pures. Si le vecteur de diffusion coïncide avec un axe de symétrie, seule la vibration longitudinale contribue à la diffusion du premier ordre.

Si le vecteur d'onde fondamental $\mathbf{S}_\alpha$ coïncide avec un axe de symétrie d'ordre quatre ou d'ordre trois, les directions des vibrations transversales sont indéterminées dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation.

On peut choisir un vecteur propre transversal dans le plan de diffusion et l'autre perpendiculaire à ce plan. La sommation précédente ne porte alors que sur deux termes et on a avantage à minimiser le terme dû à la vibration longitudinale en prenant $(\mathbf{X}, \mathbf{S}_x)$ voisin de 90° .

Les vibrations transversales pilotées par un vecteur d'onde dirigé suivant un axe de symétrie d'ordre deux $[110]$ ont des directions bien déterminées $[001]$ et $[1\bar{1}0]$. Si nous plaçons le vecteur de diffusion soit dans le plan (110) soit dans le plan (001) , la somme ne contient que deux termes et les remarques faites au sujet des axes de symétrie d'ordre plus élevé demeurent valables.

1) Le facteur de Debye-Waller.

Le facteur de Debye-Waller est donné en première approximation par la relation :

$$(I-16) \quad H = \exp - \left[\frac{B |\mathbf{X}|^2}{4} \right]$$

$$\text{avec} \quad B = \frac{6 h^2}{m_A k \theta} \left[\frac{\Phi(\theta/T)}{\theta/T} + \frac{1}{4} \right]$$

h est la constante de Planck, k celle de Boltzmann ; T désigne la température absolue et θ la température caractéristique du lithium. Les valeurs numériques de la fonction $\Phi(\theta/T)$ sont données dans les Tables Numériques Universelles. La température caractéristique du lithium a des valeurs différentes suivant le phénomène auquel on fait appel pour la définir et en outre pour un phénomène donné elle est fonction de la température. Examinons les différentes valeurs observées à la température ordinaire ($T=293^\circ \text{K}$).

a) *Mesure de la chaleur spécifique.* — Simon et Swain (1935) d'une part, Douglas, Epstein, Dever et Howland (1955) d'autre part, ont obtenu des valeurs différentes pour la chaleur spécifique du lithium à pression constante. Les premiers ont trouvé $C_p = 5,62 \text{ cal/at-gr. deg}$ et ils en ont déduit $C_v = 5,36 \text{ cal/at-gr. deg}$. Les seconds ont mesuré $C_p = 5,852 \text{ cal/at-gr. deg}$ et si l'on utilise la valeur du coefficient de dilatation linéaire déterminée récemment on trouve $C_v = 5,653 \text{ cal/at-gr. deg}$. Les valeurs correspondantes de la température caractéristique diffèrent ; elle est égale à 430°K dans le premier cas et à 310°K dans le second cas.

b) *Mesure de la résistivité.* — Les valeurs observées varient entre 342 et 363°K .

c) *Mesure des intensités relatives des raies du diagramme Debye-Scherrer à différentes températures.* — Pankow (1935) a mesuré les intensités relatives des raies du diagramme Debye-Scherrer d'un échantillon polycristallin de lithium à 90 , 190 et 293°K . Entre 90 et 293°K il a observé une température caractéristique moyenne $\theta_m = 342 \pm 8^\circ \text{K}$; entre 90 et 190°K , $315 \pm 11^\circ \text{K}$ et enfin entre 190 et 293°K il a obtenu $378 \pm 16^\circ \text{K}$.

Nous avons adopté la valeur $\theta = 363^\circ \text{K}$ qui apparaît comme une moyenne de toutes les valeurs observées à la température de nos expériences. Une incertitude de $\pm 15^\circ \text{K}$ sur la valeur de θ n'entraînera pas une erreur supérieure à $\pm 6 \%$ sur la valeur du facteur de Debye-Waller dans le cas le plus défavorable $|\mathbf{X}| = 90.10^6 \text{ cm}^{-1}$.

2) L'énergie E_{ai} de l'onde élastique.

L'énergie moyenne E_{ai} de l'onde élastique est donnée par la formule de Planck

$$(I-17) \quad E_{ai} = h \nu_{ai} \left[\frac{1}{\exp \left[\frac{h \nu_{ai}}{kT} \right] - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

On se propose de déduire la valeur de la fréquence ν_{ai} de la valeur du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 déterminé expérimentalement. La fonction $P_1(\nu_{ai})$ est complexe et le calcul de la fréquence ν_{ai} se fait par approximations successives. On suppose d'abord l'équipartition de l'énergie entre les différentes ondes, c'est-à-dire $E_{ai} = kT$; cette hypothèse permet de calculer une première valeur de ν_{ai} . En reportant celle-ci dans l'expression de E_{ai} , on obtient une nouvelle valeur de l'énergie qui redonne à son tour une nouvelle valeur de ν_{ai} . On recommence l'opération jusqu'à ce qu'il y ait coïncidence entre la valeur de départ de ν_{ai} et la valeur obtenue.

L'omission de cette correction de non-équipartition de l'énergie entraînerait une erreur pouvant aller dans certains cas jusqu'à 5% dans le calcul de la fréquence. Dans la plupart des cas cette correction reste négligeable.

§ I-II-3. POUVOIRS DIFFUSANTS
D'ORDRE PLUS ÉLEVÉ.

1) Pouvoir diffusant du second ordre.

La valeur du pouvoir diffusant du second ordre est donnée par l'expression :

$$(I-18) \quad P_2 = \frac{|X|^4 f^2 H^2}{2 Z m_A^2 N} \sum_M \sum_Q \sum_{i,j=1}^3 \frac{E_{ai}}{v_{ai}^2} \frac{E_{\beta j}}{v_{\beta j}^2} \cos^2(\mathbf{X}, \mathbf{u}_{\alpha i}) \cos^2(\mathbf{X}, \mathbf{u}_{\beta j})$$

N est le nombre d'atomes du cristal. La sommation $\sum_M$ porte sur les nœuds du réseau réciproque tels que la condition $\mathbf{MQ} + \mathbf{QX} = \mathbf{MX}$ puisse être satisfaite, $\mathbf{MQ}$ et $\mathbf{QX}$ étant deux vecteurs de propagation fondamentaux. Les premières zones de Brillouin centrées sur ces nœuds auront un volume commun avec la première zone centrée sur le pôle de diffusion ; ils sont dans le

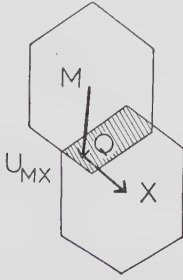


FIG. I-2. — Pouvoir diffusant du second ordre. U_{MX} est le volume commun à la première zone centrée sur M et à la première zone centrée sur X.

cas général au nombre de huit. Pour un nœud M donné, la somme $\sum_Q$ porte sur tous les points Q tels que $\mathbf{MQ} + \mathbf{QX} = \mathbf{MX}$. Ces points sont pris dans le volume commun U_{MX} à la première zone centrée sur M et à la première zone centrée

1. — Les différentes zones entourant chaque nœud du réseau réciproque sont assimilées à des sphères de même volume et de rayon S_m .

2. — Les propriétés élastiques du cristal sont isotropes, les vibrations sont donc longitudinales pures ou transversales pures.

3. — La courbe de dispersion des fréquences est représentée par l'équation :

$$v_{L,T} = V_{L,T} \frac{2 S_m}{\pi} \sin \frac{\pi}{2} \frac{S}{|S_m|}$$

$V_{L,T}$ représente pour chaque type d'onde, longitudinale ou transversale, une vitesse moyenne obtenue à partir des vitesses de propagation des ondes acoustiques suivant les axes de symétrie.

4. — Nous supposons l'équipartition de l'énergie entre les différentes ondes : $E_{\alpha i} = E_{\beta j} = kT$. A la température ordinaire $T = 293^\circ \text{K}$, $kT = 4,00 \cdot 10^{-11}$ ergs.

2) Pouvoir diffusant du troisième ordre.

La diffusion du troisième ordre résulte de l'interaction du photon incident avec trois ondes d'agitation thermique. Dans la plupart de nos mesures le pouvoir diffusant du troisième ordre est négligeable ; sa valeur ne devient appréciable que pour des vecteurs d'onde grands. Il est donné par l'expression :

$$(I-19) \quad P_3 = \frac{|X|^6 f^2 H^2}{6 m_A^3 Z N^2} \sum_M \sum_R \sum_Q \sum_{i,j,k=1}^3 \frac{E_{\alpha i}}{v_{\alpha i}^2} \frac{E_{\beta j}}{v_{\beta j}^2} \frac{E_{\gamma k}}{v_{\gamma k}^2} \cos^2(\mathbf{X}, \mathbf{u}_{\alpha i}) \cos^2(\mathbf{X}, \mathbf{u}_{\beta j}) \cos^2(\mathbf{X}, \mathbf{u}_{\gamma k}).$$

sur X (fig. I-2) ; ils coïncident avec les nœuds du réseau élastique, leur densité est donc très grande et on peut remplacer la somme par une intégrale. Enfin, la sommation $\sum_{i,j,k}$ porte sur les trois ondes pilotées par $\mathbf{MQ}$ et les trois ondes pilotées par $\mathbf{QX}$.

L'évaluation du pouvoir diffusant du second ordre est faite en utilisant les hypothèses simplificatrices proposées par Olmer (1948) et Walker (1956).

La sommation $\sum_M$ porte sur les nœuds du réseau réciproque tels que la seconde zone centrée sur ces nœuds a un volume commun W_{MX} avec la première zone centrée sur le pôle de diffusion X. Ils sont au nombre de dix-neuf (fig. I-3).

La sommation $\sum_R$ porte sur tous les points R du réseau élastique situés dans W_{MX} et la sommation $\sum_Q$ sur les points Q placés dans le volume

commun U_{MR} à la première zone centrée sur M et à la première zone centrée sur R. Nous pouvons, comme pour le pouvoir diffusant du

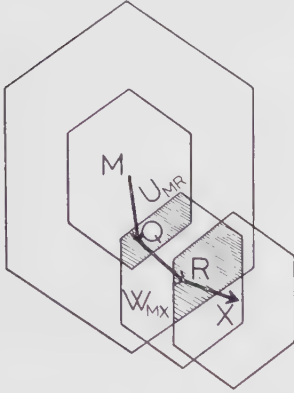


FIG. I-3. — Pouvoir diffusant du troisième ordre. W est le volume commun à la seconde zone centrée sur M et la première zone centrée sur X. U est le volume commun à la première zone centrée sur M et à la première zone centrée sur R.

second ordre, remplacer ces sommations par des intégrales de volume.

Nous nous bornerons à une valeur approchée de P_3 et nous ferons les hypothèses simplificatrices suivantes :

1. — Nous remplaçons les zones de Brillouin par des sphères de même volume. Soit S_m le rayon de la première zone, celui de la seconde zone est égal à $2 S_m$.

2. — L'équipartition de l'énergie est réalisée entre les différentes ondes.

3. — Nous négligeons la dispersion des vitesses et nous supposons une vitesse de propagation moyenne pour les différentes ondes tant longitudinales que transversales et quel que soit le vecteur fondamental de propagation.

Dans nos mesures P_3 est toujours inférieur à 4 % du pouvoir diffusant global. Étant donné la précision de nos mesures, il serait vain de raffiner le calcul de P_3 pour obtenir une meilleure approximation.

Remarque. Pour diminuer l'incertitude avec laquelle on connaît le pouvoir diffusant du premier ordre P_1 , on a avantage à diminuer les valeurs des pouvoirs diffusants du deuxième et du troisième ordre, P_2 et P_3 , et à augmenter la valeur de P_1 .

Sur la figure I-4 sont représentées les variations des facteurs $(XfH)^2$, $(X^2fH)^2$ et $(X^3fH)^2$ en fonction du module du vecteur de diffusion $|X|$. Pour une onde donnée, les meilleures conditions de mesures seront réalisées en prenant un vecteur de diffusion dont le module soit voisin de $55 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Cela n'est pas toujours possible et nous avons alors avantage à

prendre un vecteur de diffusion dont le module soit inférieur à cette valeur.

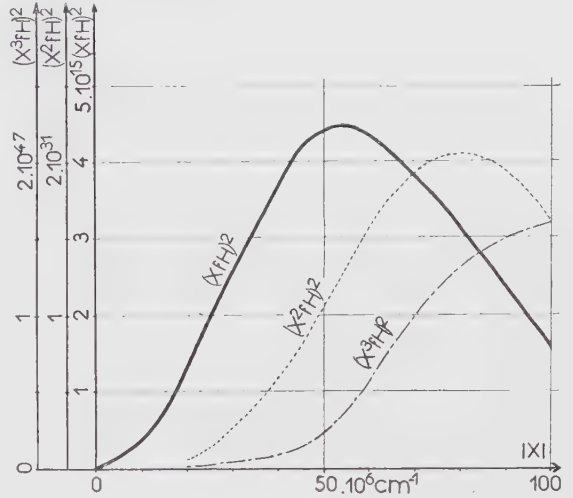


FIG. I-4. — Variation des facteurs $(XfH)^2$, $(X^2fH)^2$ et $(X^3fH)^2$ en fonction du module du vecteur de diffusion.

§ I-II-4. POUVOIR DIFFUSANT PAR EFFET COMPTON.

La valeur de l'intensité diffusée par effet Compton par un atome libre peut être obtenue soit par la mécanique classique (A. H. Compton, 1930), soit par la mécanique quantique (G. Wentzel, 1927) (I. Waller et D. R. Harthtree, 1929). Le pouvoir diffusant correspondant P_c est donné par l'expression :

$$(I-20) \quad P_c = \left(\frac{v'}{v}\right)^3 \left[1 - \frac{1}{Z} \sum_{j=1}^Z |f_{jj}|^2 - \frac{1}{Z} \sum_{j \neq k} \sum_k |f_{jk}|^2 \right]$$

v et v' sont respectivement les fréquences du faisceau incident et du faisceau diffusé par effet Compton. Le rapport $\left(\frac{v'}{v}\right)$ est pratiquement égal à l'unité.

$$f_{jk} = \int \Psi_j^*(\mathbf{r}) \Psi_k(\mathbf{r}) \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{X}, \mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}$$

L'intégration porte sur toutes les coordonnées $\mathbf{r}$ de l'électron. Les valeurs de la somme $\sum_j |f_{jj}|^2$ ont été calculées par James et Brindley (1931) pour les atomes légers. Le dernier terme concerne les électrons ayant même spins, l'introduction de ce terme est due au principe d'exclu-

sion de Pauli qui interdit une transition vers un niveau déjà occupé. Il a été calculé seulement pour le néon et l'argon et il a été trouvé pratiquement négligeable. Nous admettrons qu'il en est encore de même dans le cas du lithium.

Si l'atome est engagé dans un réseau cristallin, les fonctions d'onde des électrons extérieurs sont perturbées. Nous devrions introduire ces nouvelles fonctions d'onde dans l'expression précédente, mais celles-ci sont généralement trop complexes. En outre Laval (1942) a remarqué que le processus de diffusion par effet Compton ne peut pas se produire si l'électron de recul doit venir occuper un niveau d'énergie placé dans une bande interdite. Il doit en résulter une diminution de l'intensité diffusée mais il est très difficile d'estimer l'ordre de grandeur de cet effet. Laval, puis Walker, ont mesuré cette diminution dans le cas de l'aluminium.

Donovan et March (1954-1956) ont étudié la distribution des moments électroniques dans un solide et en ont déduit l'allure et la largeur de la raie X diffusée par effet Compton. Dans le cas du lithium, ils ont utilisé soit le modèle de Thomas-Fermi, soit le modèle proposé par Seitz ; dans les deux cas la largeur de la raie Compton qu'ils ont calculée est bien inférieure à la largeur observée expérimentalement par Kappeler (1936).

module du vecteur de diffusion $|\mathbf{X}|$ à la figure I-5.

L'incertitude sur la valeur de P_c limite beaucoup la précision avec laquelle nous obtenons le pouvoir diffusant du premier ordre P_1 , car P_c représente une fraction importante du pouvoir diffusant global P_g mesuré.

Notons enfin que le rayonnement de fluorescence diffusé par le lithium a une longueur d'onde très grande, $\lambda \sim 220 \text{ \AA}$. Ce rayonnement est totalement absorbé par la feuille d'aluminium placée à l'entrée du compteur et il ne perturbe pas nos mesures.

CHAPITRE I-III

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

§ I-III-1. DÉFINITION

DU POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL MOYEN.

Supposons tout d'abord le faisceau incident parallèle. Soit a l'angle de rencontre du faisceau incident avec la face du cristal et b l'angle du rayon moyen du faisceau diffusé avec la face de sortie ; 2φ , l'angle de diffusion, est égal à $180^\circ - (a + b)$. (Fig. I-6).

Désignons par E l'énergie du faisceau incident à la surface du cristal. L'énergie diffusée e dans l'angle solide $d\Omega$ est égale à :

$$(I-21) \quad e = P_{gm} \varpi E \frac{n}{\mu} \frac{\exp[-\mu \varepsilon / \sin b] - \exp[-\mu \varepsilon / \sin a]}{1 - \sin a / \sin b} d\Omega$$

Dans le cas du lithium cristallisé nous avons adopté pour le pouvoir diffusant par effet Compton les valeurs calculées pour l'atome libre. Celles-ci sont représentées en fonction du

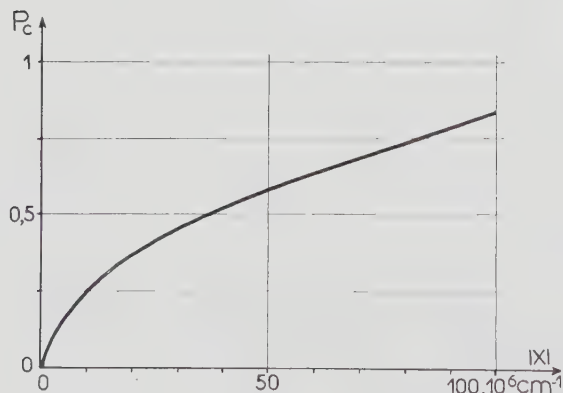


FIG. I-5. — Pouvoir diffusant par effet Compton du lithium. Valeurs calculées par James et Brindley.

$P_{gm} \varpi$ représente la fraction d'énergie diffusée par un électron du cristal. Laval rapporte cette

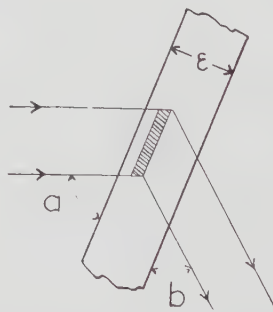


FIG. I-6. — Évaluation du pouvoir diffusant pour une photométrie donnée.

fraction diffusée à celle qui le serait par un électron libre de Thomson diffusant dans les mêmes conditions, soit ϖ . Olmer (1948) a défini ce rapport comme le pouvoir diffusant global moyen P_{gm} , global parce qu'il est la somme du pouvoir diffusant thermique et du pouvoir dif-

fusant par effet Compton, moyen parce qu'une photométrie se rapporte à un faisceau incident et à un faisceau diffusé d'ouverture finie autour d'un rayon moyen. Le faisceau incident est issu d'un monochromateur à lame de quartz courbé et il est partiellement polarisé :

$$(I-22) \quad \varpi = \frac{e^4}{m_e^4 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\varphi}{1 + \cos^2 2\theta}.$$

θ représente l'angle de Bragg qui correspond à la réflexion sélective sur les plans de la lame de quartz.

Dans l'expression de l'énergie diffusée n représente le nombre d'électrons par unité de volume, μ le coefficient d'absorption linéaire du métal et ϵ l'épaisseur de l'échantillon.

§ I-III-2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

1) Spectromètre.

Le lithium s'oxyde très rapidement et les échantillons à étudier doivent être placés en atmosphère d'hydrogène sec. Au bout de plusieurs jours seulement une couche blanche, très fine, recouvre les faces du cristal. L'utilisation d'un gaz inerte comme l'argon permet d'éviter cette très légère attaque, mais l'argon est très absorbant aux rayons X. En outre, la diffusion parasite produite par l'hydrogène est extrême-

ment faible. Le monochromateur, le porte-cristal et le récepteur sont placés à l'intérieur de la cuve du spectromètre. La figure I-7 donne le schéma général de l'appareil.

Le tube à rayons X utilisé est un tube démontable à anticathode de cuivre. Il est alimenté par une tension de 28 kV et son débit électronique est égal à 7 mA. La haute tension est suffisante pour donner naissance aux harmoniques d'ordre deux et d'ordre trois. Le faisceau pénètre ensuite dans la cuve du spectromètre à travers une fenêtre d'aluminium et tombe sur la fente d'entrée du monochromateur.

Le monochromateur à lame de quartz courbée est du type asymétrique. Les plans (1011) du cristal de quartz font un angle de 3° avec les plans des faces de la lame. Le rayon de courbure de la lame est égal à 0,850 m. Le monochromateur réfléchit la longueur d'onde Cu K α émise par le tube et également les harmoniques 2 et 3.

À la sortie du monochromateur une première fente f_1 limite le faisceau latéralement. Une seconde fente f_2 , placée à l'endroit où se produit la focalisation du faisceau issu du monochromateur limite le faisceau en hauteur. Ses lèvres horizontales ne touchent pas les bords du faisceau, elles ont pour but d'arrêter les rayons diffusés par les bords de la fente f_1 .

Le cristal de lithium est fixé sur un porte-cristal PC ; il est possible de tourner l'échantillon dans son plan. Des réglages préliminaires permettent d'amener son plan médian, parallèle aux faces, à coïncider avec un plan vertical passant par l'axe du spectromètre.

Deux fentes f_3 et f_4 , placées devant le récepteur, définissent l'angle solide $d\Omega$ à l'intérieur duquel la diffusion est mesurée.

Le récepteur est un compteur Geiger-Müller construit par la G. E. C., type X A I. Le gaz de remplissage est un mélange d'argon et de formiate d'éthyle. Nous avons vérifié, avec un rayonnement rigoureusement monochromatique et des filtres de nickel d'épaisseur croissante, que le taux de comptage du compteur X A I, c'est-à-dire le nombre de coups comptés par unité de temps, est bien proportionnel au flux incident tant que celui-ci se situe à un taux inférieur à 500 coups par seconde. Au-delà la courbe s'infléchit et il n'y a plus proportionnalité. Pour pouvoir comparer deux flux, nous devons donc ramener leur taux de comptage à des taux inférieurs à ce taux limite.

Le rayonnement cosmique produit un comptage qui s'ajoute à celui produit par le flux de rayons X à mesurer. Des mesures alternées,

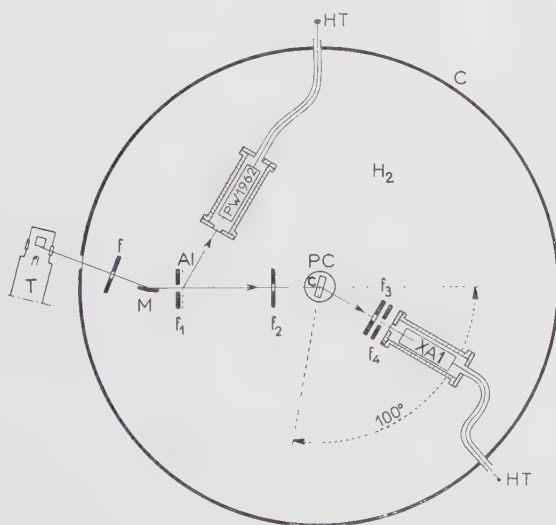


FIG. I-7. — Schéma général du spectromètre ; T tube à rayons X ; M monochromateur ; PC porte-cristal ; f , f_1 , f_2 , f_3 et f_4 fentes ; XAI compteur G. M. servant à la mesure ; Al feuille d'aluminium diffractant ; PW 1962 compteur G. M. pilote ; C cuve remplie d'hydrogène.

avec et sans rayons X, permettent de déterminer son taux de comptage moyen, celui du flux à mesurer étant obtenu par différence. Son intensité est essentiellement variable d'un moment à un autre et il en résulte une limitation de la précision de nos mesures pour des taux de comptage faibles.

2) Méthode de mesure.

Dans un compteur Geiger-Müller le processus de comptage est régi en fonction du temps par la loi de Poisson. Pour diminuer l'écart quadratique relatif moyen et augmenter la précision de la mesure, nous avons intérêt à compter un grand nombre de coups, la mesure sera longue. Or il est difficile d'éviter au cours du temps une variation lente de l'intensité du faisceau de rayons X même si la haute tension et le débit électronique du tube sont maintenus constants. Nous avons préféré utiliser une méthode différentielle plutôt que chercher à obtenir une stabilisation rigoureuse.

Nous avons disposé une feuille d'aluminium très mince à la sortie du monochromateur et nous avons placé un compteur dit *pilote* sur le trajet des rayons X diffractés par les plans (220) de l'aluminium. Les indications données par ce compteur sont proportionnelles au flux incident. Un dispositif électronique permet d'assurer le compteur de mesure au compteur pilote et de régler celui-ci sur un nombre de coups prédéterminé.

Le *faisceau incident* est très intense ; son taux de comptage est très élevé et pour pouvoir opérer dans la zone de réponse proportionnelle un filtre de nickel est placé sur le trajet des rayons X. Connaissant son coefficient de transmission, il sera facile de comparer les flux incident et diffusé.

L'utilisation de filtres de nickel et d'aluminium permet de déterminer la proportion des harmoniques d'ordre deux et d'ordre trois dans le faisceau incident. L'emploi d'une haute tension inférieure à la tension critique d'excitation de l'harmonique du second ordre conduirait à un flux incident trop faible pour permettre la mesure du flux diffusé.

La mesure du *flux diffusé* est directe. Les fractions de $\text{CuK}\alpha/2$ et de $\text{CuK}\alpha/3$ du faisceau incident sont insuffisantes pour donner lieu à une diffusion mesurable, sous réserve que les positions du vecteur de diffusion dans le réseau réciproque ne correspondent pas à des réflexions

sélectives. Pour certains pôles de diffusion placés sur la surface de la première zone de Brillouin, nous avons observé une réflexion sélective $\text{CuK}\alpha/2$. L'utilisation d'un filtre d'aluminium nous a permis de déterminer la fraction qui revenait à chacune des deux radiations $\text{CuK}\alpha$, diffusion, et $\text{CuK}\alpha/2$, réflexion sélective.

§ I-III-3. CORRECTION DE DIVERGENCE.

Nos faisceaux tant incident que diffusé ne sont pas parallèles. Le pouvoir diffusant mesuré doit être corrigé pour tenir compte de cette divergence. Dans sa thèse, Olmer (1948) a fait une étude complète de l'optique géométrique de ces faisceaux. Ses résultats s'appliquent au cas de la diffusion par réflexion mais ils demeurent encore valables dans le cas de la diffusion par transmission, l'épaisseur du cristal ayant seulement pour effet d'introduire une divergence horizontale supplémentaire du faisceau diffusé. Nous nous proposons de préciser ce point. On désigne par :

$2\alpha_0$ l'angle de divergence horizontale du faisceau incident et par ϕ_1 sa focale horizontale ;

$2\beta_0$ l'angle sous lequel on voit du centre c du porte-cristal la largeur $n_1 n_2$ de la fente f_4

$$(I-23) \quad 2\beta_0 = \frac{n_1 n_2}{c O}$$

$2\gamma_0$ l'angle sous lequel on voit du centre O de cette fente la largeur $m_1 m_2$ du faisceau incident sur le plan médian du cristal.

$$(I-24) \quad 2\gamma_0 = 2\alpha_0 \frac{\phi_1 c}{c O} \frac{\sin b}{\sin a}$$

$2\delta_0$ l'angle sous lequel on voit du centre O la portion $m_3 m_4$ du rayon incident moyen limitée par les faces du cristal (fig. I-8)

$$(I-25) \quad 2\delta_0 = \frac{\epsilon}{c O} \frac{\sin(a+b)}{\sin a}$$

Au rayon incident moyen correspond pour chaque position de m entre m_3 et m_4 un faisceau diffusé ouvert à $2\beta_0$. Le rayon moyen de chacun de ces faisceaux (m) est incliné d'un angle $\delta(m)$ sur le rayon moyen du faisceau diffusé par c . L'angle $\delta(m)$ varie depuis $-\delta_0$ au point m_3 jusqu'à $+\delta_0$ au point m_4 . Au total, au rayon incident moyen correspond un faisceau diffusé dont la divergence horizontale est égale à

$2\beta_0 + 2\delta_0$; $2\beta_0$ due à la largeur de la fente f_4 et $2\delta_0$ due à l'épaisseur du cristal. On peut montrer que les divergences horizontales des

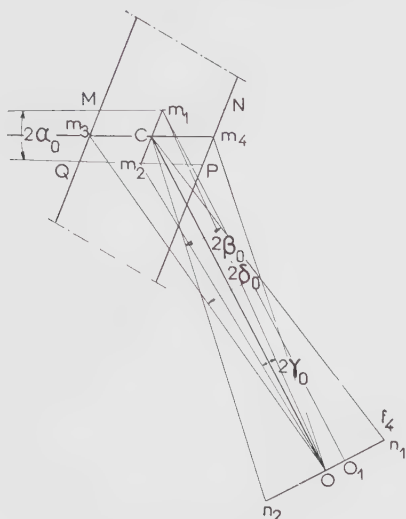


FIG. I-8. — Définitions géométriques des divergences horizontales du faisceau diffusé.

faisceaux diffusés par les différents rayons du faisceau incident sont égales en première approximation à la divergence horizontale moyenne $2\beta_0 + 2\delta_0$.

1) Construction du domaine de divergence.

Pour une photométrie donnée, chaque couple rayon incident-rayon diffusé fait intervenir un pôle de diffusion déterminé, et, par suite de la divergence des faisceaux, il existe dans l'espace réciproque une infinité de pôles de diffusion qui se répartissent dans un certain volume autour du pôle moyen X_0^0 . Olmer appelle ce volume *domaine de divergence*.

Déterminons la section du domaine de divergence avec le plan horizontal de diffusion. La trace de la surface source sur ce plan est représentée par la droite $T_1 T_2$ (fig. I-9).

$$T_1 T_2 = \frac{2a_0}{\lambda}.$$

Les pôles de diffusion associés au rayon incident moyen se répartissent sur un arc de cercle de rayon $1/\lambda$ et de longueur $(2\beta_0 + 2\delta_0)/\lambda$. Cet arc est très petit et on peut l'assimiler au segment de droite de même longueur, perpendiculaire à $T_0 X_0^0$ et centré sur X_0^0 . De même les

pôles de diffusion associés au rayon incident OT_1 se répartissent sur le segment $X_1^1 X_1^2$ égal et parallèle à $X_0^1 X_0^2$, mais centré sur le point X_1^0 décalé de $O_1 X_1^0 = \gamma_0/\lambda$ par rapport à O_1 ($T_1 O_1 = T_0 X_0^0$). Quand T se déplace depuis T_1 jusqu'à T_2 les pôles se répartissent dans le

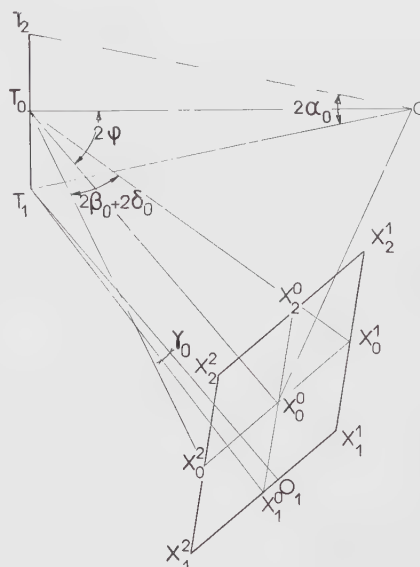


FIG. I-9. — Section du domaine de divergence par le plan horizontal de diffusion ; O origine du réseau réciproque.

parallélogramme $X_1^2 X_1^1 X_2^1 X_2^2$ centré sur X_0^0 . Il est facile de construire pour chaque photométrie la section horizontale du domaine de divergence.

On peut admettre une même divergence verticale pour tous les faisceaux diffusés et on peut assimiler le domaine de divergence à un parallélépipède ayant pour section droite le parallélogramme construit précédemment.

2) Correction de divergence.

Olmer (1948) a divisé le domaine de divergence ainsi construit en 48 volumes élémentaires. A chacun d'eux il associe d'une part un élément de la surface source et d'autre part un pouvoir diffusant global moyen déduit de l'étude des surfaces d'isodiffusion. Une étude de la topographie énergétique de la surface source effectuée au préalable permet de pondérer la contribution de chacun des domaines élémentaires à la photométrie globale, et de définir ainsi un facteur de divergence f_d égal au rapport du flux diffusé mesuré à la somme des flux élémentaires diffusés

correspondant à chacun des éléments de volume du domaine de divergence :

$$f_a = e / \sum_i de_i.$$

Les valeurs de f_a ainsi calculées par Olmer sont voisines de l'unité sauf au voisinage des nœuds du réseau réciproque.

Nos mesures concernent surtout des pôles de diffusion assez éloignés des nœuds du réseau réciproque et nous avons utilisé de préférence la méthode de la moyenne mobile déjà employée par Curien (1952). Cette méthode ne tient pas compte de la divergence verticale des faisceaux, mais, si nous faisons coïncider le plan de diffusion avec un plan de symétrie du cristal, l'erreur introduite ne sera pas importante car le pouvoir diffusant varie peu le long de la hauteur. Nous indiquerons dans la quatrième partie l'importance de la correction de divergence pour chaque pôle de diffusion étudié.

§ I-III-4. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

1) Diffusion par transmission.

Le lithium étant un métal peu absorbant aux rayons X, nous avons le choix entre deux possibilités pour étudier la diffusion, soit par transmission, soit par réflexion. Nous sommes partagés entre le souci d'avoir un *flux diffusé* le plus intense possible et une *divergence du faisceau diffusé* la plus petite possible.

Plaçons-nous dans le cas particulier où $a = b$ et évaluons pour un pôle de diffusion donné le rapport e_R/e_T du flux diffusé par réflexion au flux diffusé par transmission. Nous obtenons en première approximation

$$(I-26) \quad \frac{e_R}{e_T} = \frac{\varepsilon_R}{\varepsilon_T} \cotg \varphi.$$

Dans nos mesures φ est au plus égal à 50° , dans la plupart des cas il est inférieur à 45° et pour une même épaisseur le flux diffusé par réflexion est supérieur au flux diffusé par transmission.

Évaluons de la même façon le rapport des angles de divergence $2\delta_o$ du faisceau diffusé

$$(I-27) \quad \frac{(2\delta_o)_R}{(2\delta_o)_T} = \frac{\varepsilon_R}{\varepsilon_T} \tg \varphi.$$

Pour une même épaisseur on trouve que le faisceau diffusé par réflexion a une divergence

horizontale plus grande. Si nous voulons avoir le même angle de divergence, l'épaisseur du cristal diffusant par réflexion devra être inférieure à celle du cristal diffusant par transmission.

$$(I-28) \quad (2\delta_o)_{R'} = (2\delta_o)_T \quad \varepsilon_{R'} = \varepsilon_T \tg \varphi \quad (\varphi < 45^\circ).$$

Dans ces conditions, on trouve que les flux diffusés $e_{R'}$ et e_T sont égaux. Les deux méthodes sont donc équivalentes si l'on se borne à la considération des deux facteurs : intensité et divergence du faisceau diffusé (fig. I-10).

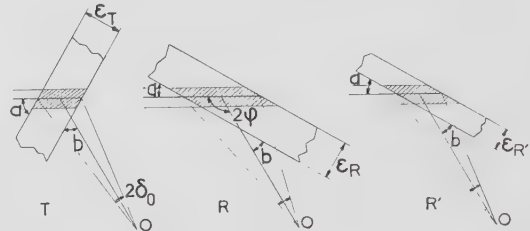


FIG. I-10. — Étude de la diffusion par transmission (T) ou par réflexion (R, R').

Comparons ces deux méthodes quant à la zone du réseau réciproque que l'on peut explorer en donnant au cristal et au récepteur toutes les positions compatibles avec la construction du spectromètre. Les limitations imposées proviennent, d'une part de l'angle de diffusion maximum qu'il permet ($2\varphi = 100^\circ$), et d'autre part des valeurs minima à donner aux angles a et b ($a, b \geq 30^\circ$) compte tenu de la forme du porte-cristal.

Nous avons tracé dans chaque cas, transmission et réflexion, les arcs de cercle qui limitent la zone pouvant être explorée dans le réseau réciproque (fig. I-11). Nous constatons que l'aire de cette zone est plus grande dans le cas de la transmission et que nous ne nous trouvons pas

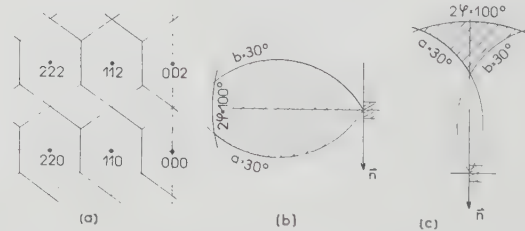


FIG. I-11. — Représentation à la même échelle : a) plan (110) du réseau réciproque ; b) zone à explorer dans le cas de la diffusion par transmission ($a, b \geq 30^\circ$, $2\varphi \leq 100^\circ$) ; c) zone à explorer dans le cas de la diffusion par réflexion (mêmes limitations).

limités du côté des vecteurs de diffusion petits. Nous avons donc choisi d'étudier la diffusion par transmission.

2) Épaisseur du cristal.

A tout rayon incident correspond un faisceau diffusé ayant une divergence horizontale $2\beta_0 + 2\delta_0$. La première partie $2\beta_0$ est due à la largeur de la fente placée devant le récepteur, elle ne dépend que des conditions géométriques du spectromètre et elle est déterminée une fois pour toutes. La seconde partie $2\delta_0$ est due à l'épaisseur ε du cristal, elle varie d'une photométrie à l'autre. Pour éviter des angles de divergence trop grands nous avons choisi l'épaisseur ε du cristal de façon que l'angle $2\delta_0$ soit au plus égal à l'angle $2\beta_0$. Le calcul donne alors $\varepsilon = 3$ mm.

3) Choix de la longueur d'onde.

L'utilisation d'une radiation de grande longueur d'onde a pour avantage de dilater le réseau réciproque, et ainsi les imprécisions angulaires de mise en place sont rendues moins importantes. Nous devons pouvoir explorer le réseau réciproque jusqu'à la réflexion sélective 222, $X| = 98,93 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$. L'angle de diffusion maximum permis par le spectromètre vaut $2\varphi = 100^\circ$. Il lui correspond donc une longueur d'onde limite :

$$\lambda = \frac{2 \sin 50^\circ}{98,93} \cdot 10^{-6} = 1,55 \text{ Å.}$$

Nous avons utilisé la radiation $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,540 \text{ Å.}$

Dans ces conditions, les coefficients d'absorption des fenêtres d'aluminium que doivent traverser les faisceaux incident à l'entrée de la cuve et diffusé à l'entrée du compteur demeurent dans des limites acceptables.

Nous avons dû trancher entre les différentes valeurs du coefficient d'absorption linéaire proposées dans la littérature. Des mesures directes (Olmer et Champier, 1957) effectuées sur les échantillons de lithium utilisés dans cette étude ont donné $\mu/\rho = 0,58$ pour la radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre.

Les dimensions du domaine de divergence sont inversement proportionnelles à la longueur d'onde des rayons X incidents. Si l'on se fixe *a priori* ces dimensions, l'utilisation d'une grande longueur d'onde tolère des angles de divergence plus importants. Or dans le cas d'un métal

peu absorbant comme le lithium, l'épaisseur de l'échantillon a pour effet d'augmenter la divergence horizontale du faisceau diffusé d'un angle égal à $2\delta_0$. On trouve que la radiation $\text{CuK}\alpha$, tout en satisfaisant à la condition limite énoncée précédemment, conduit à la fois à un domaine de divergence de dimensions acceptables et à un flux diffusé mesurable.

§ I-III-5. RÉALISATION DE MONOCRISTAUX DE LITHIUM.

Nous avons analysé au spectrographe de flamme le lithium métal utilisé. Les principales impuretés trouvées étaient du sodium à raison de 0,2 % et du potassium à raison de 0,01 %. Nous avons essayé de purifier ce lithium par la méthode de la zone fondue, mais les méthodes d'analyse ne nous ont pas donné des résultats assez précis pour pouvoir en tirer des conclusions nettes.

Les opérations de préparation de l'échantillon, de fusion et de traitement thermique se font en atmosphère d'argon desséché et débarrassé des traces d'oxygène et d'azote par passage sur des copeaux de calcium chauffés à 400°C. La couche d'oxyde et de nitrure est enlevée par voie mécanique. Le métal est ensuite mis sous presse pour obtenir des plaquettes de 3 mm d'épaisseur dans lesquelles les échantillons sont découpés. La forme de ces échantillons est représentée à la figure I-12. Leur largeur est égale à 3 cm, leur

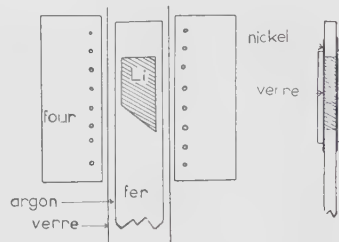


FIG. I-12. — Dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des monocristaux de lithium.

hauteur à 6 cm. Ces échantillons sont alors placés dans un moule en fer nickelé de 3 mm d'épaisseur. Le lithium y est maintenu par des faces de verre et des feuilles de nickel.

Le tout est enfin disposé verticalement dans un four de façon que la plus grande partie du moule soit à l'extérieur de la partie chauffante ; on réalise ainsi un gradient de température le

long de la lame de fer. L'échantillon est amené à une température supérieure de 10° environ à la température de fusion. Le déplacement de l'isotherme 180° C, température de fusion du lithium, ne se fait pas par déplacement du moule mais par diminution progressive de la température du four à la vitesse de 2° à l'heure. Le ou les germes ayant pris naissance à la pointe se développent suivant le gradient de température établi le long du moule. L'opération dure 5 heures environ et se poursuit par un recuit de quelques heures.

L'examen des échantillons ainsi traités peut se faire soit au moyen des figures de corrosion, soit par clichés de Laue. Pour observer les figures de corrosion nous avons utilisé deux liquides d'attaque; le premier est constitué par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique, le deuxième par un mélange de glycol éthylique et d'alcool butylique secondaire. L'échantillon est plongé dans le réactif acide et avant que la réaction ne devienne trop violente on le plonge dans le réactif alcoolique. La réaction est alors très ralentie et au bout d'une dizaine de secondes on voit apparaître des figures de corrosion; elles sont encore visibles après une vingtaine de minutes; on peut les photographier en lumière polarisée. Cette mé-

thode convient très bien tant que l'on étudie le grossissement du grain en fonction du traitement thermique subi. L'échantillon que l'on obtient après passage aux réactifs n'a plus de faces brillantes et il ne peut plus être utilisé pour étudier la diffusion. Une fois la méthode de cristallisation mise au point, nous avons dû recourir à une méthode non destructive: examen des clichés de diffraction de Laue.

L'utilisation d'un collimateur fin et des pointés nombreux constitue une méthode sûre; elle a l'inconvénient d'être longue. Pour une étude préliminaire nous lui avons préféré des méthodes moins précises mais plus rapides. Avec un collimateur dont le diamètre du trou est de l'ordre de 2 mm, le temps de pose est réduit de façon appréciable et la zone explorée est plus grande. Un déplacement continu de l'échantillon et du film fait correspondre à chaque zone monocristalline une traînée parallèle au déplacement sur le cliché.

Nous avons obtenu des monocristaux ayant des surfaces de plusieurs centimètres carrés. Il semble difficile d'obtenir un échantillon qui soit entièrement monocristallin, car il est pratiquement impossible d'éviter des poussières d'oxyde ou de nitrure qui sont à l'origine de germes de cristallisation parasites.

BIBLIOGRAPHIE I

- BORN, M. (1915). — *Dynamik der Kristallgitter*, Leipzig.
 BORN, M. (1923). — *Atomtheorie des festen Zustandes*, Leipzig.
 BORN, M. (1942). — *Rep. Progr. Phys.*, G. B., 9, 294.
 BRIDGMAN, P. W. (1938). — *Proc. amer. Acad. Sci.*, 72, 207.
 COMPTON, A. H. (1930). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 35, 925.
 CURIEN, H. (1952). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 197 et 343.
 DONOVAN, B. et MARCH, N. H. (1956). — *Proc. phys. Soc.*, G. B., 69 B, 1249.
 DOUGLAS, T. B., EPSTEIN, L. F., DEVER, J. L. et HOWLAND, W. H. (1955). — *J. amer. chem. Soc.*, 77, 2144.
 FUCHS, K. (1935). — *Proc. Roy. Soc.*, G. B., 151 A, 585.
 FUCHS, K. (1936). — *Proc. Roy. Soc.*, G. B., 153 A, 622.
 FUCHS, K. (1936). — *Proc. Roy. Soc.*, G. B., 157 A, 444.
 JAMES, R. W. et BRINDLEY, G. W. (1931). — *Philos. Mag.*, G. B., 12, 81.
 KAPPELER, H. (1936). — *Ann. Phys.*, 27, 1936.
 LAVAL, J. (1939). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 62, 137.
 LAVAL, J. (1941). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 64, 1.
 LAVAL, J. (1942). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 215, 279 et 359.
 LAVAL, J. (1952). — *L'état solide* (9^e Congrès de Physique Solvay) Stoops, Bruxelles, 1952, p. 273.
 MARCH, N. H. (1954). — *Proc. phys. Soc.*, G. B., 67, 9.
 MERIEL, P. — (1955). — Thèse, Paris.
 OLMER, P. (1948). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 71, 144.
 OLMER, P. et CHAMPIER, G. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 245, 542.
 PANKOW, G. (1936). — *Helv. phys. Acta*, 9, 88.
 SEITZ, F. (1935). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 47, 400.
 SIMON, F. et SWAIN, R. C. (1935). — *Z. phys. Chem.*, Dtsch., B 28, 189.
 WALKER, C. B. (1956). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 103, 547 et 558.
 WALLER, I. (1925). — *Dissertation*, Upsala.
 WALLER, I. et HARTREE, D. R. (1929). — *Proc. Roy. Soc.*, G. B., A 124, 119.
 WENTZEL, G. (1927). — *Z. Physik*, Dtsch., 43, 1.
 WIGNER, E. et SEITZ, F. (1933). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 43, 804.
 WIGNER, E. (1934). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 46, 1002.
 WIGNER, E. et SEITZ, F. (1934). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 46, 509.

Étude de la diffusion des rayons X par un monocristal de lithium

II. — RÉSULTATS

Sommaire.—On mesure l'intensité du flux de rayons X diffusé par un monocristal de lithium pour différentes orientations de ses axes cristallographiques. On évalue dans chaque cas les fréquences des ondes d'agitation thermique qui contribuent à la diffusion du premier ordre. On utilise, ensuite, les valeurs des cinq fréquences indépendantes des ondes pilotées par un vecteur d'onde fondamental de longueur maximum, et dirigé suivant un axe de symétrie, dans le calcul des cinq coefficients de force interatomiques introduits dans la première partie (*Bull. soc. franç. Minér. Crist.*, 1959, 82, 61). On en déduit les valeurs des constantes élastiques dynamiques du lithium, soit en dynes par centimètre carré.

$$c_{11} = 1,00.10^{11} \quad c_{12} = 0,76.10^{11} \quad c_{44} = 0,70.10^{11}$$

Le spectre des fréquences est construit en considérant 17 240 vecteurs d'onde régulièrement répartis dans la première zone de Brillouin. Le spectre obtenu est très différent d'un spectre du type de Debye ; il met en évidence une anisotropie très marquée des propriétés élastiques du lithium. La chaleur spécifique à volume constant que l'on déduit de ce spectre coïncide avec la valeur expérimentale.

CHAPITRE II-I

RÉSULTATS

§ II-I-1. MESURE DU POUVOIR DIFFUSANT.

Nous avons choisi pour nos mesures cinq monocristaux ayant des faces brillantes et une surface de plusieurs centimètres carrés. L'orientation de la normale aux faces de ces échantil-

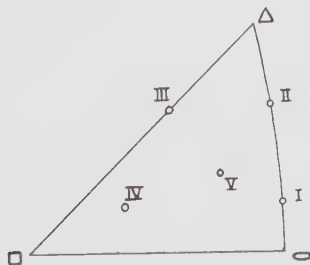


FIG. II-1. — Les normales aux faces des échantillons utilisés repérées dans la projection stéréographique du triangle standard.

lons est repérée à la figure II-1 dans la projection stéréographique du triangle standard. La normale aux échantillons I, II et III est placée dans le plan de symétrie (110) du cristal. Les échantillons IV et V ont une orientation quelconque.

L'étude de la diffusion produite par une vibration longitudinale peut être faite avec des monocristaux ayant une orientation quelconque. Au contraire, pour éviter d'avoir à tourner le monocristal dans son plan vertical au cours d'une série de mesures, l'étude de la diffusion produite par une onde transversale nécessite l'utilisation d'un échantillon dont la normale aux faces soit placée dans un plan de symétrie du réseau.

1° Étude de la diffusion produite par les ondes longitudinales.

Cette mesure a été effectuée avec les échantillons I, IV et V en plaçant le vecteur de diffusion suivant un axe de symétrie du cristal. Les longueurs du vecteur de diffusion et du

vecteur d'onde fondamental sont indiquées dans les seconde et troisième colonnes du tableau II-1.

sant du troisième ordre P_3 (septième colonne); les valeurs obtenues sont indiquées dans la neuvième colonne.

TABLEAU II-1.
Vibrations longitudinales.

	$X \times 10^{-6}$	$S \times 10^{-6}$	P_g	P_c	P_2	P_3	$P_c + P_2 + P_3$	P_1	$v \times 10^{-12}$	$V \times 10^{-5}$
4 L										
001	28,56	28,56	0,51	0,44	—	—	0,44	0,07	6,4	2,2
	33	24,12	0,56	0,47	—	—	0,47	0,09	6,1	2,5
	38	19,12	0,64	0,51	0,01	—	0,52	0,12	5,8	3,0
	44	13,12	0,76	0,54	0,02	—	0,56	0,20	4,8	3,7
	50	7,12	0,15	0,58	0,05	—	0,63	0,52	3,1	4,4
002	57,12	0								4,5
3 L										
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	74,20	24,73	0,91	0,70	0,05	0,02	0,77	0,14	5,5	2,2
$\frac{2}{2} \frac{2}{2} \frac{2}{2}$	79	19,93	0,91	0,73	0,05	0,02	0,80	0,11	5,8	2,9
	83	15,93	0,93	0,75	0,05	0,02	0,82	0,11	5,6	3,5
	87	11,93	0,97	0,77	0,05	0,03	0,85	0,12	5,0	4,2
	92	6,93	1,08	0,79	0,08	0,04	0,91	0,17	3,9	5,6
222	98,93	0								5,8
2 L										
110	40,40	0								5,6
	47	6,60	0,96	0,56	0,04	—	0,60	0,36	3,7	5,6
	51	10,60	0,77	0,58	0,03	—	0,61	0,16	5,6	5,3
	54	13,60	0,75	0,60	0,03	—	0,63	0,12	6,5	4,8
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} 0$	57	16,60	0,75	0,62	0,03	—	0,65	0,10	7,1	4,3
$\frac{2}{2} \frac{2}{2}$	60,60	20,20	0,76	0,63	0,03	—	0,66	0,10	7,1	3,6

La section horizontale du domaine de divergence a été construite pour chaque pôle de diffusion étudié de l'échantillon I. Les parallélogrammes obtenus sont représentés aux figures II-4, 5 et 6. Ils ont une forme allongée et leur plus grande dimension est inclinée d'un angle relativement petit sur l'axe de symétrie. Si le pouvoir diffusant global moyen varie peu en fonction du module du vecteur d'onde, le facteur de divergence est pratiquement égal à l'unité. Il n'en est pas ainsi au voisinage des nœuds du réseau réciproque et la correction devient importante; on a respectivement trouvé $f_a = 0,95, 0,96$ et $0,88$.

Les valeurs corrigées P_g du pouvoir diffusant global sont données dans la quatrième colonne du tableau II-1. Pour obtenir le pouvoir diffusant du premier ordre P_1 , on doit soustraire le pouvoir diffusant par effet Compton P_c (cinquième colonne), le pouvoir diffusant du second ordre P_2 (sixième colonne) et le pouvoir diffu-

2° Étude de la diffusion produite par les ondes transversales.

La diffusion produite par une onde transversale se propageant suivant un *axe de symétrie d'ordre quatre* a été mesurée sur l'échantillon III. La position particulière de la normale aux faces de cet échantillon dans le plan de symétrie (110), entre l'axe ternaire et l'axe quaternaire, permet d'effectuer cette étude dans de bonnes conditions, le pôle de diffusion se déplaçant depuis le nœud 110 jusqu'au pôle 111 à la limite de la zone de Brillouin (fig. II-2).

Nous avons utilisé les échantillons I, II et III pour mesurer la diffusion produite par une onde transversale se propageant suivant un *axe de symétrie d'ordre trois* (fig. II-2 et 3).

La mesure de la diffusion produite par la vibration transversale et parallèle à [001] se propageant suivant l'axe de symétrie d'ordre deux

[110] a été effectuée avec les échantillons I et III (fig. II-3).

Pour étudier aisément la diffusion produite

par l'autre vibration transversale, la normale aux faces doit être placée dans le plan (001) du cristal.

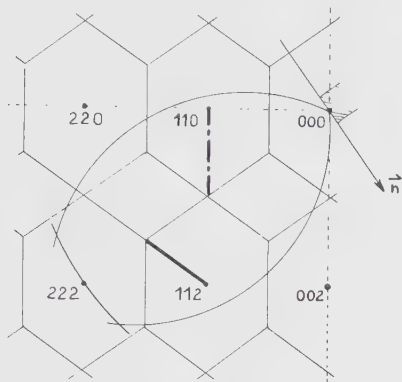


FIG. II-2. — Étude de la diffusion produite par les ondes (4 T) et (3 T) sur l'échantillon III.

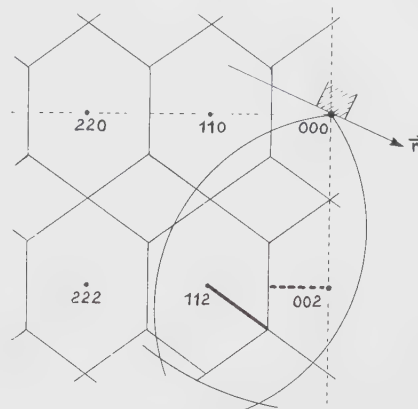


FIG. II-3. — Étude de la diffusion produite par les ondes (2 T₀₀₁) et (3 T) sur l'échantillon I.

TABLEAU II-2.

Vibrations transversales.

	$X \times 10^{-6}$	$S \times 10^{-6}$	P_g	P_e	P_2	P_3	$P_e + P_2 + P_3$	P_1	$\nu \times 10^{-12}$	$V \times 10^{-5}$
4 T										
110	40,40	0								
	41,02	7,12	1,18	0,53	0,04	—	0,57	0,61	2,6	3,9
	42,48	13,12	0,84	0,53	0,03	—	0,56	0,28	4,0	3,1
	44,77	19,12	0,77	0,55	0,02	—	0,57	0,20	4,7	2,5
	46,65	24,12	0,74	0,56	0,02	—	0,58	0,16	5,3	2,2
	49,48	28,56	0,74	0,58	0,02	—	0,60	0,14	5,8	2,0
3 T										
112	69,96	0								
	70,30	6,93	1,95	0,69	0,12	0,02	0,83	1,12	2,0	2,9
	70,97	11,93	1,20	0,69	0,08	0,02	0,79	0,41	3,3	2,8
	71,75	15,93	1,04	0,69	0,07	0,02	0,78	0,26	4,1	2,6
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}$	72,74	19,93	0,96	0,70	0,06	0,02	0,78	0,18	4,8	2,4
	74,20	24,73	0,92	0,70	0,05	0,02	0,77	0,15	5,3	2,1
2 T ₀₀₁										
002	57,12	0								
	57,50	6,60	1,54	0,62	0,04	0,01	0,67	0,87	2,4	3,7
	58,10	10,60	1,11	0,63	0,03	—	0,66	0,45	3,3	3,1
	58,71	13,60	0,98	0,63	0,03	—	0,66	0,32	3,9	2,9
	59,48	16,60	0,90	0,63	0,03	—	0,66	0,24	4,5	2,7
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{2}{2}$	60,58	20,20	0,89	0,64	0,03	—	0,67	0,22	4,6	2,3
2 T ₁₁₀										
110	40,40	0								
	40,93	6,60	4,64	0,53	0,04	—	0,57	4,07	1,0	1,6
	41,76	10,60	2,50	0,53	0,03	—	0,56	1,94	1,5	1,4
	42,62	13,60	2,01	0,53	0,03	—	0,56	1,54	1,7	1,2
$\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{0}{2}$	43,67	16,60	1,67	0,54	0,02	—	0,56	1,11	1,9	1,1
	45,16	20,20	1,64	0,55	0,02	—	0,57	1,07	1,9	1,0

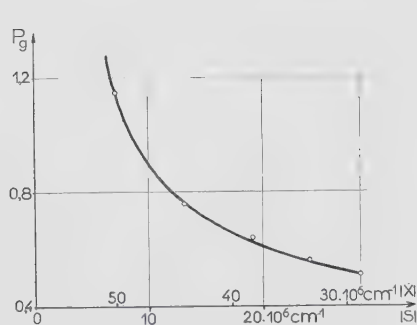


FIG. II-4.

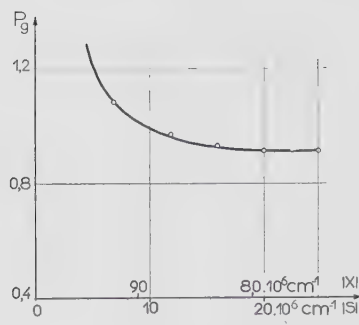


FIG. II-5.

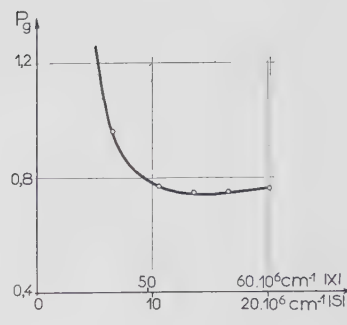


FIG. II-6.

POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL (ONDES LONGITUDINALES).

FIG. II-4. — Axe quaternaire ; le pôle de diffusion se déplace depuis le pôle 001 jusqu'au nœud 002.

FIG. II-5. — Axe ternaire ; le pôle de diffusion se déplace depuis le pôle $3/2\ 3/2\ 3/2$ jusqu'au nœud 222.

FIG. II-6. — Axe binaire ; le pôle de diffusion se déplace depuis le nœud 110 jusqu'au pôle $3/2\ 3/2\ 0$.

Nous n'avons pas pu obtenir de gros cristaux ayant une telle orientation et nous avons dû tourner l'échantillon dans son plan vertical au cours de la mesure. Il en résulte une erreur de mise en place qui peut atteindre six minutes, en contrepartie les pouvoirs diffusants sont très forts. Nous avons utilisé à cet effet les échantillons I et II.

Pour chaque pôle de diffusion étudié, la section horizontale du domaine de divergence est un parallélogramme allongé dont la plus grande dimension est approximativement perpendiculaire à la direction de l'axe de symétrie (fig. II-7 à 10). Le pouvoir diffusant variant peu quand on se déplace perpendiculairement à un axe de symétrie, on peut admettre que le facteur de divergence est égal à l'unité. Les calculs d'Olmer confirment ce résultat, $f_d = 1,00$ pour les ondes transversales.

Les valeurs des différents pouvoirs diffusants sont indiquées au tableau II-2. On trouve les valeurs du pouvoir diffusant du premier ordre P_1 dans la neuvième colonne.

§ II-I-2. COURBES DE DISPERSION DES FRÉQUENCES ET DES VITESSES.

Si le vecteur de diffusion coïncide avec un axe de symétrie, l'onde longitudinale contribue seule à la diffusion du premier ordre et sa fréquence est calculée aisément à partir de l'expres-

sion (I-15) du pouvoir diffusant. Les valeurs obtenues sont classées dans la dixième colonne du tableau II-1. L'erreur relative avec laquelle cette fréquence est connue est égale à la moitié de l'erreur relative commise sur la valeur du pouvoir diffusant P_1 .

Pour obtenir la fréquence d'une onde transversale donnée, nous nous sommes arrangés pour annuler la contribution de la seconde onde transversale et pour minimiser celle de l'onde longitudinale. Si la fréquence ν_L est connue, la fréquence ν_T de l'onde transversale étudiée se déduit de l'expression (I-15). Nous avons groupé dans la dixième colonne du tableau II-2 les nombres obtenus. Comme l'erreur commise sur ν_L ne se répercute pas de façon sensible sur l'évaluation de ν_T , on peut admettre en première approximation que l'erreur relative avec laquelle on connaît celle-ci est égale à la moitié de l'erreur relative avec laquelle on mesure le pouvoir diffusant P_1 .

Nous avons construit par interpolation les courbes de dispersion des fréquences des ondes se propageant suivant les trois axes de symétrie. Ces courbes sont représentées en trait plein sur les figures II-11 à 17. A la limite de la zone, $|S|$ maximum, la tangente à ces courbes est pratiquement horizontale sauf pour les courbes (4T), (3L) et (3T). La théorie de la dynamique du réseau exposée dans la première partie prévoit une tangente horizontale pour (4T), mais laisse la possibilité d'une tangente oblique pour

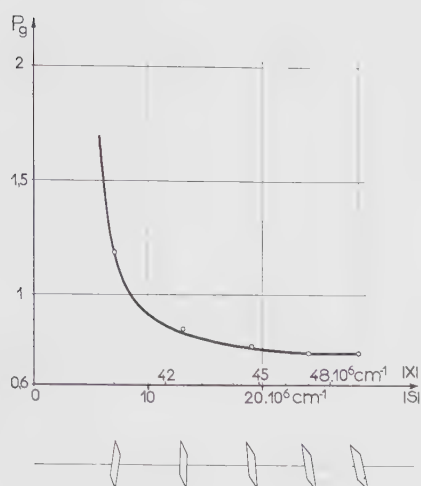


FIG. II-7.

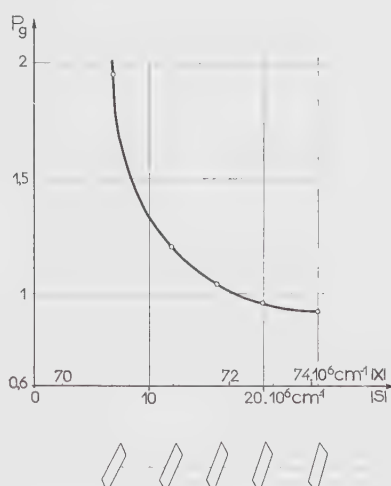


FIG. II-8.

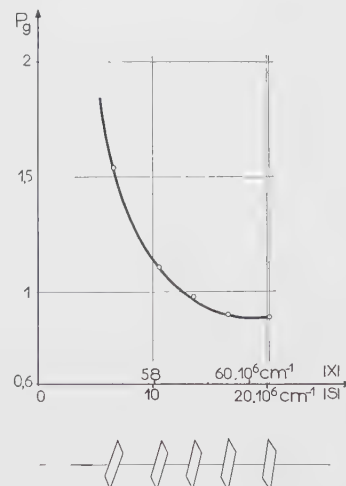


FIG. II-9.

POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL (ONDES TRANSVERSALES).

FIG. II-7. — Axe quaternaire ; de 110 à 111.

FIG. II-8. — Axe ternaire ; de 112 à $3/2\ 3/2\ 3/2$ ou $1/2\ 1/2\ 5/2$.

FIG. II-9. — Axe binaire T_{001} ; de 002 à $1/2\ 1/2\ 2$.

FIG. II-10. — Axe binaire T_{110} ; de 110 à $1/2\ 3/2\ 0$.

les courbes (3L) et (3T). Nous devons certainement attribuer aux erreurs expérimentales le fait que la tangente n'est pas horizontale pour la courbe (4T). Cette théorie prévoit aussi des fréquences égales pour les trois ondes pilotées par un vecteur d'onde fondamental dirigé suivant un axe de symétrie d'ordre 4 ou d'ordre 3 et dont le module est maximum. En réalité nous observons des écarts entre les valeurs obtenues, mais ceux-ci demeurent dans les limites d'erreur. Dans les calculs ultérieurs nous aurons à choisir une seule valeur de la fréquence, nous prendrons pour carré de cette valeur la moyenne arithmétique des carrés des valeurs observées.

La fréquence ν de la vibration et la vitesse V avec laquelle elle se propage à travers le réseau sont reliées par :

$$V = \frac{\nu}{|S|}$$

Les valeurs obtenues pour les différents pôles de diffusion étudiés sont données dans les dernières colonnes des tableaux II-1 et II-2.

Les courbes des figures II-18 à 24 représentent, pour des ondes se propageant suivant

les axes de symétrie, la dispersion des vitesses en fonction du module du vecteur d'onde. En extrapolant ces courbes jusqu'à $|S| = 0$ nous obtenons les vitesses de propagation des ondes acoustiques que l'on peut exciter dans le cristal par des moyens mécaniques. La théorie prévoit des vitesses égales pour les ondes acoustiques transversales (4T) et ($2T_{001}$), l'écart que nous observons demeure dans les limites d'erreur.

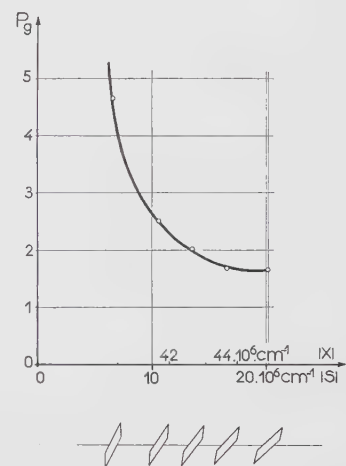


FIG. II-10.

§ II-1-3. CALCUL DES COEFFICIENTS DE FORCE INTERATOMIQUES.

Les courbes de dispersion des fréquences étant construites, il est possible d'en déduire les valeurs des coefficients de force interatomiques puisque les expressions théoriques des fonctions de dispersion sont connues. Un tel calcul serait très long, nous avons préféré utiliser une mé-

COURBES DE DISPERSION DES FRÉQUENCES (ONDES LONGITUDINALES.)

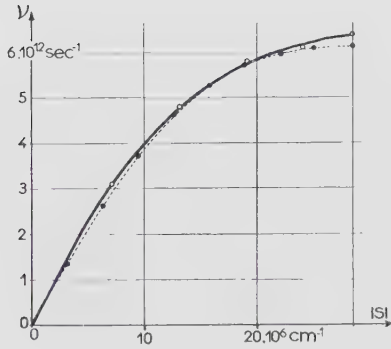


FIG. II-11. — Axe quaternaire.

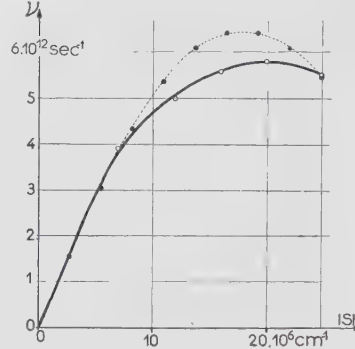


FIG. II-12. — Axe ternaire.

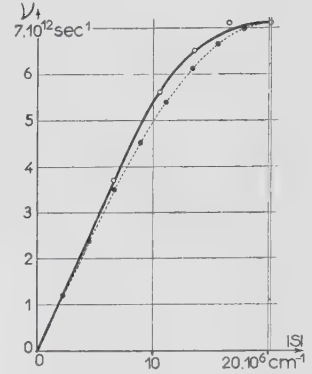


FIG. II-13. — Axe binaire.

COURBES DE DISPERSION DES FRÉQUENCES (ONDES TRANSVERSALES.)

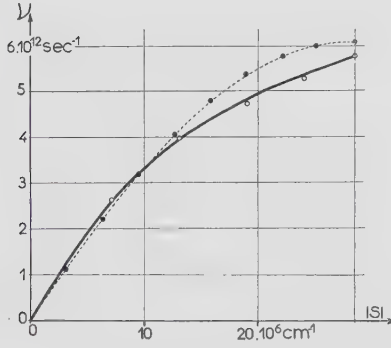


FIG. II-14. — Axe quaternaire.

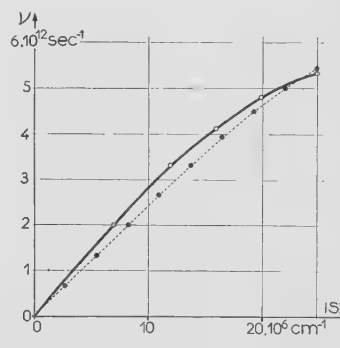
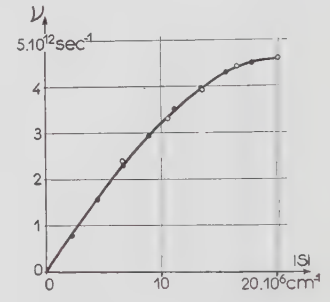
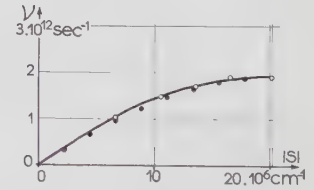


FIG. II-15. — Axe ternaire.

FIG. II-16. — Axe binaire T_{001} .

●- courbe construite à partir des coefficients atomiques calculés.

○- courbe expérimentale.

FIG. II-17. — Axe binaire T_{110} .

thode plus rapide en ne considérant que les valeurs des fréquences des ondes pilotées par des vecteurs d'onde de longueur maximum, soit au total cinq fréquences différentes : (4 L, 4 T), (3 L, 3 T), (2 L), (2 T_{001}) et (2 T_{110}). Ce choix sera justifié ultérieurement en étudiant l'allure des courbes de dispersion obtenues

à partir des coefficients atomiques calculés.

Les relations entre ces fréquences particulières et les coefficients atomiques ont été établies dans la première partie (I-8, II et I4). Elles forment un système de cinq équations linéaires à cinq inconnues. La solution de ce système est donnée par :

$$(II-I) \quad \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \beta_1 \\ \alpha_2 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/4 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 & 0 & -1/4 \\ -1/4 & 0 & 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/8 & 1/2 & -1/4 & 1/4 & -1/4 \\ -1/4 & -1/2 & 1/4 & 1/4 & 1/4 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} N_4 \\ N_3 \\ N_{2L} \\ N_{2T} \\ N_{2T'} \end{bmatrix}$$

COURBES DE DISPERSION DES VITESSES (ONDES LONGITUDINALES.)

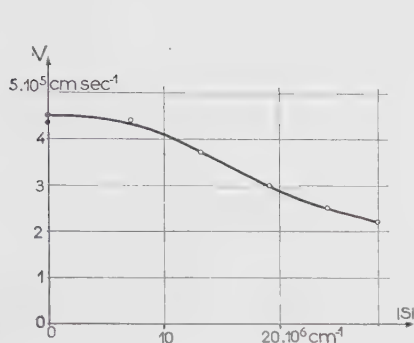


FIG. II-18. — Axe quaternaire.

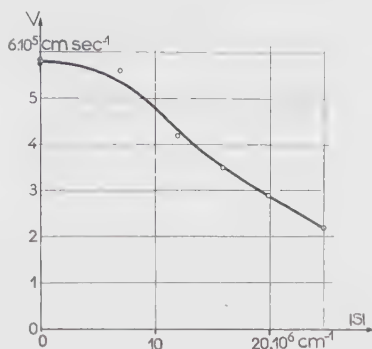


FIG. II-19. — Axe ternaire.

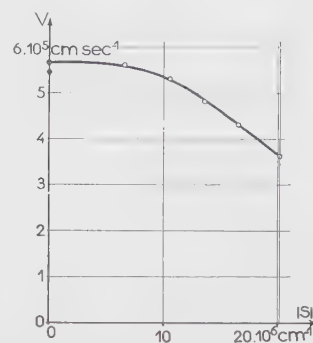


FIG. II-20. — Axe binaire.

COURBES DE DISPERSION DES VITESSES (ONDES TRANSVERSALES.)

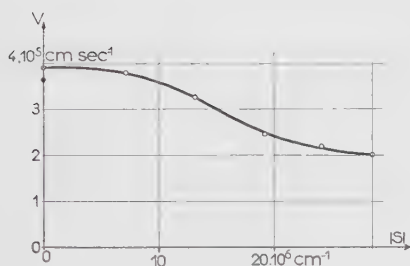


FIG. II-21. — Axe quaternaire.

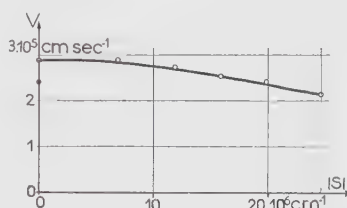
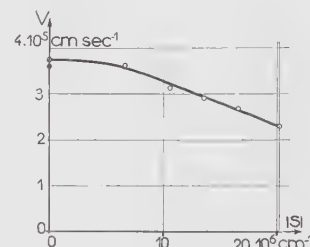
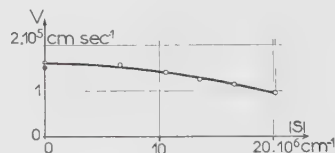


FIG. II-22. — Axe ternaire.

FIG. II-23. — Axe binaire T_{001} .

○ valeurs expérimentales.

● vitesses des ondes acoustiques déterminées à partir des constantes élastiques calculées.

FIG. II-24. — Axe binaire T_{110} .

En remplaçant les coefficients N par leurs valeurs numériques nous obtenons en dynes par centimètre :

$$(II-2) \quad \begin{aligned} \alpha_1 &= 1,06 \cdot 10^3 & \beta_1 &= 1,33 \cdot 10^3 \\ \alpha_2 &= 0,80 \cdot 10^3 & \beta_2 &= 0,21 \cdot 10^3 \\ \beta_3 &= -0,025 \cdot 10^3 \end{aligned}$$

La détermination des coefficients de force entre premiers voisins, α_1 et β_1 , ne fait intervenir qu'une ou deux valeurs du pouvoir diffusant du premier ordre. Nous avons estimé l'erreur relative avec laquelle ils sont connus à 30 %. L'erreur relative avec laquelle nous obtenons les autres coefficients, α_2 , β_2 et β_3 est plus grande, elle peut même atteindre 100 % pour β_2 et β_3 .

Nous pouvons néanmoins conclure que les forces entre atomes ne sont pas exactement centrales dans le réseau du lithium ($\alpha_1 \neq \beta_1$ et $\beta_2 \neq 0$).

L'action des autres atomes au-delà des troisièmes voisins n'a pas été prise en considération ; cette hypothèse peut être justifiée *a posteriori* en déterminant les forces résultant d'un déplacement radial dr :

premier voisin : $F_1 = (\alpha_1 + 2\beta_1) dr = 3,69 \cdot 10^3 dr$

deuxième voisin : $F_2 = \alpha_2 dr = 0,80 \cdot 10^3 dr$

troisième voisin : $F_3 = 2\beta_3 dr = -0,05 \cdot 10^3 dr$

Ces forces vont en décroissant et l'action des voisins plus éloignés peut être négligée.

§ II-I-4. CALCUL DES CONSTANTES ÉLASTIQUES DU LITHIUM.

A partir des valeurs des coefficients atomiques calculés au paragraphe précédent, les constantes élastiques peuvent être évaluées en utilisant les relations (I-5) établies dans la première partie. Nous avons encore en notation matricielle :

$$(II-3) \quad a \begin{bmatrix} c_{11} \\ c_{12} \\ c_{44} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/4 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ -1/4 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_4 \\ N_3 \\ N_{2L} \\ N_{2T} \\ N_{2T'} \end{bmatrix}$$

soit en dynes par centimètre carré :

$$(II-4) \quad \begin{cases} c_{11} = 1,00 \cdot 10^{11} \\ c_{12} = 0,76 \cdot 10^{11} \\ c_{44} = 0,70 \cdot 10^{11} \end{cases}$$

la constante élastique c_{44} et la différence $c_{11}-c_{12}$ sont connues avec une assez bonne précision puisqu'elles sont obtenues à partir d'une seule valeur du coefficient N. La précision avec laquelle c_{11} et c_{12} sont déterminées n'est pas aussi bonne.

$$(II-5) \quad \begin{cases} \left(\frac{1}{\chi}\right)_{calc.} = \frac{(c_{11})_s + 2(c_{12})_s}{3} = \frac{(c_{11})_D + (c_{12})_D + (c_{44})_D}{3} = 0,82 \cdot 10^{11} \text{ dynes/cm}^2 \\ \left(\frac{1}{\chi}\right)_{mes.} = 1,12 \cdot 10^{11} \text{ dynes/cm}^2. \end{cases}$$

1° Comparaison avec les valeurs calculées par Fuchs (1936).

Il nous semble difficile de comparer directement les valeurs des constantes élastiques statiques à 0° K calculées par Fuchs avec les valeurs des constantes élastiques dynamiques à 293° K déduites de nos mesures, en effet nous ne possé-

dons pas de renseignements assez précis sur la variation des constantes élastiques du lithium en fonction de la température.

Fuchs a également calculé par la même méthode les constantes élastiques du sodium ; or celles-ci ont été mesurées par voie dynamique entre 80 et 210° K (Quimby et Siegel, 1938). Nous avons extrapolé ces valeurs jusqu'à la température ordinaire et nous les avons utilisées comme éléments de comparaison au tableau II-3.

L'ordre de grandeur des valeurs que nous avons obtenues semble correct, mais il serait souhaitable que ces constantes soient mesurées directement pour pouvoir juger de la précision de nos calculs.

2° Calcul de la compressibilité du lithium.

Nous avons indiqué dans la première partie les relations (I-4) qui lient, à une température donnée, les constantes élastiques statiques et les constantes élastiques dynamiques. Nous les utiliserons pour calculer la compressibilité du lithium à la température ordinaire et comparer la valeur ainsi obtenue avec la valeur mesurée par Bridgman (1938) :

L'écart de 30 % que nous observons entre ces deux nombres nous donne une idée de la précision des valeurs calculées dans ce travail.

3° Anisotropie élastique du lithium.

On utilise généralement le rapport $2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$ pour mesurer l'anisotropie élastique d'un ré-

TABLEAU II-3.

$\times 10^{-11}$ dy/cm ²	LITHIUM		SODIUM	
	Calc. Fuchs Statiques 0° K	Nos mesures dynamiques 293° K	Calc. Fuchs Statiques 0° K	Extrapolation des mesures Quimby Siegel dynamiques 293° K
c_{11}	1,53	1,00	0,97	0,52
c_{12}	1,19	0,76	0,83	0,40
c_{44}	1,33	0,70	0,58	0,47
$c_{11}-c_{12}$	0,34	0,24	0,14	0,12

seau cristallin. Pour un milieu continu, parfaitement isotrope, ce rapport est égal à l'unité. Dans le cas du lithium nous l'avons trouvé égal à 5,8. La symétrie des propriétés élastiques du lithium s'écarte donc notablement de la symétrie sphérique. Il en résulte que toute hypothèse de calcul, du type Debye, qui suppose une symétrie sphérique et qui, de ce fait, néglige l'anisotropie du réseau ne peut pas conduire à des résultats représentant la réalité.

Cette anisotropie marquée du lithium peut expliquer en partie la divergence observée entre les différentes valeurs de la température caractéristique suivant le phénomène étudié.

4° Calcul des vitesses de propagation des ondes acoustiques.

Les vitesses de propagation des ondes acoustiques suivant les axes de symétrie sont déterminées à partir des constantes élastiques calculées et ces valeurs sont comparées aux valeurs obtenues en extrapolant les courbes de dispersion des vitesses jusqu'à $|\mathbf{S}| = 0$ (fig. II-18 à 24).

Les valeurs de la première colonne du tableau

II-4 sont déterminées à partir des fréquences des ondes pilotées par des vecteurs d'onde dont le module $|\mathbf{S}|$ est maximum, celles de la seconde colonne sont obtenues en extrapolant jusqu'à $|\mathbf{S}| = 0$ les courbes de dispersion des vitesses suivant les axes de symétrie. L'accord que nous observons entre ces deux types de valeurs est jugé satisfaisant dans l'ensemble et nous justifions en partie le fait de n'avoir pris en considération, pour calculer les coefficients de force interatomiques, que les fréquences des ondes pilotées par des vecteurs d'onde dont la longueur est maximum.

§ II-I-5. LE SPECTRE DES FRÉQUENCES DE VIBRATION DU RÉSEAU DU LITHIUM.

Les coefficients de force interatomiques étant connus, il est possible de calculer les éléments de la matrice de Fourier associée à un vecteur d'onde quelconque, pris à l'intérieur de la première zone de Brillouin. Les valeurs propres de cette matrice sont égales aux carrés des pulsations des vibrations pilotées par ce vecteur d'onde.

TABLEAU II-4.

VALEURS DÉTERMINÉES À PARTIR DES CONSTANTES ÉLASTIQUES CALCULÉES			VALEURS OBTENUES EN EXTRAPOLANT JUSQU'À $ \mathbf{S} = 0$
V (4 L)	$\sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}$	$= 4,32 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}^{-1}$	$4,50 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}^{-1}$
V (3 L)	$\sqrt{\frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{3\rho}}$	$= 5,77 \cdot 10^5$	$5,80 \cdot 10^5$
V (2 L)	$\sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\rho}}$	$= 5,45 \cdot 10^5$	$5,60 \cdot 10^5$
V (4 T)	$\sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$	$= 3,62 \cdot 10^5$	$3,90 \cdot 10^5$
V (3 T)	$\sqrt{\frac{c_{11} - c_{12} + c_{44}}{3\rho}}$	$= 2,41 \cdot 10^5$	$2,90 \cdot 10^5$
V (2 T ₀₀₁)	$\sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$	$= 3,62 \cdot 10^5$	$3,70 \cdot 10^5$
V (2 T ₁₁₀)	$\sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}}$	$= 1,50 \cdot 10^5$	$1,60 \cdot 10^6$

1° Courbes de dispersion des fréquences suivant les axes de symétrie.

Si le vecteur d'onde $\mathbf{S}$ est placé suivant un axe de symétrie, la matrice se décompose et ses valeurs propres peuvent être déterminées très simplement. Les fréquences des ondes pilotées par $\mathbf{S}$ s'en déduisent sans difficulté. Les courbes de dispersion des fréquences calculées sont représentées en pointillé sur les figures II-11 à 17. Dans l'ensemble elles coïncident pratiquement avec les courbes expérimentales, les écarts les plus importants étant observés pour les ondes (3 L), (4 T) et (3 T) ; notons toutefois que ces écarts demeurent dans les limites de l'erreur expérimentale. Nous justifions ainsi le fait de n'avoir utilisé que les valeurs des fréquences des ondes pilotées par un vecteur d'onde de module maximum pour calculer les coefficients de force interatomiques.

2° Construction du spectre des fréquences.

Si le vecteur d'onde $\mathbf{S}$ est quelconque, la recherche des valeurs propres de la matrice de Fourier se ramène à la résolution d'une équation du troisième degré dans le cas général. Pour déterminer le spectre des fréquences du réseau du lithium, nous nous sommes proposé de donner à l'extrémité du vecteur d'onde $\mathbf{S}$ des positions régulièrement réparties dans la première zone de Brillouin ; la symétrie du réseau cubique permet d'ailleurs d'en restreindre l'étude à 1/48 de son volume. Cette portion se trouve limitée par les plans (001), (110), (011) et par la face du dodécaèdre perpendiculaire à la direction [110].

Les extrémités $\mathbf{S}$ des vecteurs d'onde sont placées aux nœuds d'un réseau cubique simple d'arête 1/40a. Ce choix conduit à la considération de 506 vecteurs d'onde. On attribue à chaque point $\mathbf{S}$ un coefficient de multiplicité, celui-ci étant égal à 48 pour une position générale et pouvant prendre les valeurs 24, 12, 8 ou 6 si $\mathbf{S}$ est pris à la limite commune de l'élément de volume étudié et des autres éléments symétriques. Au total, l'équation séculaire sera résolue pour 17 240 vecteurs d'onde régulièrement répartis dans la première zone de Brillouin. Les fréquences des ondes pilotées par ces vecteurs sont au nombre de 51 720, la détermination de leur spectre fera l'objet des paragraphes suivants.

a) Principe du calcul.

La recherche des valeurs propres des 506 matrices a pu être menée à bien grâce à l'ordinateur 704 I. B. M. Résumons rapidement la méthode de calcul utilisée.

Soit $[D]$ une matrice symétrique du troisième ordre. Désignons par $\lambda(1)$, $\lambda(2)$ et $\lambda(3)$ ses trois valeurs propres et par $U(1)$, $U(2)$ et $U(3)$ les vecteurs propres associés :

$$[D] \times U(i) = \lambda(i) U(i).$$

Les trois vecteurs propres sont orthogonaux $U(i) \times U(j) = \delta_{ij}$ et leurs modules ne sont déterminés qu'à un facteur près.

Supposons $\lambda(1) > \lambda(2) > \lambda(3)$ et multiplions la matrice $[D]$ par un vecteur V_o quelconque. On obtient un vecteur V_1 , on multiplie à nouveau la matrice $[D]$ par ce vecteur et ainsi de suite. On montre (Yowell, 1951) que le vecteur V_n tend vers le vecteur propre $U(1)$ et que le rapport V_{n+1}/V_n tend vers la valeur propre la plus grande $\lambda(1)$.

Formons ensuite la matrice $[D']$ telle que :

$$[D'] = [D] - \lambda(1) U(1) \times U(1)$$

On vérifie facilement que les valeurs propres de cette matrice sont égales à $\lambda(2)$, $\lambda(3)$ et 0, les vecteurs propres associés étant $U(2)$, $U(3)$ et $U(1)$. En utilisant le même procédé par itération, on calcule $\lambda(2)$ et on détermine $U(2)$.

Formons enfin la matrice $[D'']$:

$$[D''] = [D'] - \lambda(2) U(2) \times U(2)$$

Les valeurs propres de la matrice $[D'']$ sont égales à $\lambda(3)$, 0 et 0. On obtient encore par itération la dernière valeur propre $\lambda(3)$ et le dernier vecteur propre $U(3)$.

L'avantage de cette méthode tient au fait qu'elle permet d'obtenir les trois valeurs propres de la matrice en utilisant chaque fois le même procédé de calcul par itération.

b) Programme soumis à l'ordinateur.

Le programme soumis à l'ordinateur procède par étapes successives.

α) Calcul des éléments de la matrice.

Les composantes du vecteur d'onde sont des multiples de $a/40$, $S_i = n_i \frac{a}{40}$ ($i = 1, 2, 3$). Les

trois nombres entiers n_i satisfont aux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} 0 &\leq n_3 \leq 10 \\ n_3 &\leq n_2 \leq 10 \\ \text{et} \quad n_2 &\leq n_1 \leq 20 - n_2 \end{aligned}$$

L'ordinateur examine successivement chacun des ensembles des valeurs (n_1, n_2, n_3) compatibles avec les conditions précédentes et il n'est pas

$$\begin{bmatrix} U_1(1) & U_2(1) & U_3(1) \\ U_1(2) & U_2(2) & U_3(2) \\ U_1(3) & U_2(3) & U_3(3) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} U_1(1) & U_1(2) & U_1(3) \\ U_2(1) & U_2(2) & U_2(3) \\ U_3(1) & U_3(2) & U_3(3) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

nécessaire d'introduire les données à chaque opération.

β) Programmes spéciaux.

Si le vecteur d'onde coïncide avec un axe de symétrie ou encore s'il est pris dans un plan de symétrie, la matrice se décompose et il est possible d'obtenir directement les valeurs propres de la matrice. Un programme spécial a été établi pour chacun de ces cas particuliers, ils sont au nombre de six.

γ) Programme normal.

Si les composantes du vecteur d'onde ne satisfont pas à l'une des conditions conduisant à un programme spécial, la machine utilise un programme dit normal, basé sur la méthode de calcul exposée au paragraphe précédent. Le vecteur V_o de départ est le vecteur dont les trois composantes sont égales à l'unité.

Après chaque multiplication on construit le vecteur W_n qui a même direction que le vecteur V_n et dont la plus grande composante est égale à l'unité. La convergence du processus de calcul par itération est contrôlée par le rapport :

$$\rho = \frac{\text{composante maximum } (W_n - W_{n-1})}{\text{composante minimum } (W_{n-1})}$$

Si ce rapport est supérieur à 10^{-5} le calcul continue, la matrice est multipliée par V_n et on essaie à nouveau le test de convergence. Le programme a prévu 300 itérations, au-delà la machine conclut à une convergence trop lente et elle passe au cas suivant (autres valeurs de S_1 , S_2 et S_3).

Si le rapport ρ est inférieur à 10^{-5} , le calcul s'arrête, la machine imprime la valeur propre $\lambda = V_n/V_{n-1}$ et le vecteur propre normalisé $U = V_n/V_n$.

δ) Tests de vérification.

Dans le cas où la machine utilise le programme normal deux tests permettent de vérifier les résultats obtenus :

1° La différence entre la trace de la matrice et la somme des valeurs propres doit être nulle.

2° La matrice résiduelle doit être égale à la matrice unité.

Le calcul complet des valeurs propres et des vecteurs propres des 506 matrices a pu être effectué en un temps inférieur à deux heures grâce à l'ordinateur 704 I. B. M.

3° Résultats.

Les fréquences obtenues sont comprises entre 0 et $7,2 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$. Nous avons décomposé cet intervalle en intervalles élémentaires $\Delta\nu = 0,1 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ et nous avons évalué le nombre des fréquences contenues dans chacun d'eux. La fonction $\mathcal{N}(\nu)$ que l'on obtient représente le spectre des fréquences du réseau, $\mathcal{N}(\nu)d\nu$ étant égal au nombre de fréquences comprises entre ν et $\nu + d\nu$.

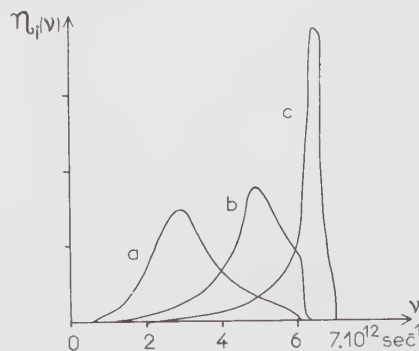


FIG. II-25. — Les trois branches du spectre des fréquences du réseau du lithium.

Nous avons classé par ordre croissant les trois fréquences des ondes pilotées par un vecteur d'onde S et nous avons construit une fonction $\mathcal{N}_i(\nu)$ pour chacune des trois branches du spectre des fréquences. Les deux branches inférieures sont attribuées, par extension, à des ondes du type transversal, courbes (a) et (b) de la figure

II-25. La fréquence la plus élevée est attribuée à une onde du type longitudinal, courbe (c). La fonction $\mathcal{N}(\nu)$ est égale à la somme des trois fonctions $\mathcal{N}_i(\nu)$ précédentes. Les variations de $\mathcal{N}(\nu)$ sont représentées à la figure **II-26**, l'échelle des ordonnées étant arbitraire.

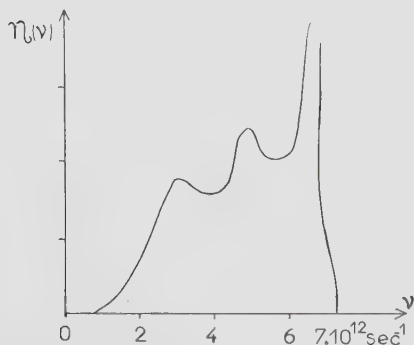


FIG. **II-26.** — Le spectre des fréquences du réseau du lithium.

Le spectre des fréquences obtenu est différent d'un spectre de Debye en ν^2 . Il diffère également des spectres qui ont été imaginés par différents auteurs pour rendre compte de la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température (Fuchs, 1936 ; De Sorbo, 1953 ; Leibfried-Brenig, 1953 ; Kelly et MacDonald, 1953).

$$\text{avec } \int_0^{\nu_M} \mathcal{N}(\nu) d\nu = 3N \quad \text{et} \quad E_{T,\nu} = h\nu \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

Les deux branches du spectre du type transversal, (a) et (b), sont nettement séparées et on observe de ce fait trois maximums distincts sur la courbe représentant le spectre $\mathcal{N}(\nu)$. Ce résultat est en accord avec l'anisotropie des propriétés élastiques déjà signalée à propos des constantes élastiques. Pour un réseau dont la symétrie élastique est très voisine de la symétrie sphérique, par exemple pour le réseau cubique centré du tungstène (Fine, 1939), on trouve seulement deux maximums ; les deux branches du type transversal sont très voisines et elles donnent lieu à un seul maximum, lequel est supérieur au maximum du type longitudinal.

§ **II-I-6.** CALCUL DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU LITHIUM.

La chaleur spécifique du lithium à la température ordinaire sera calculée à partir du spectre des fréquences obtenu au paragraphe précédent. Nous précisons qu'il s'agit bien de la température ordinaire, car la variation de la chaleur spécifique du lithium en fonction de la température est très complexe. Du côté des basses températures on observe une anomalie en même temps qu'un changement de phase apparaît (Barrett, 1947). Du côté des températures élevées, comme pour tous les métaux alcalins, elle croît d'abord normalement en tendant vers la valeur limite de Dulong et Petit (3 R/J), puis elle dépasse cette valeur en continuant à augmenter jusqu'à la température de fusion (Carpenter, Harle, Steward, 1938). Cet accroissement de la chaleur spécifique a été attribué à un début de désordre du réseau bien avant le point de fusion ou encore à l'anharmonicité des vibrations et à la contribution des électrons libres.

L'énergie totale des ondes d'agitation thermique qui se propagent à travers un cristal contenant N atomes est égale à :

$$(II-6) \quad E = \int_0^{\nu_M} E_{T,\nu} \mathcal{N}(\nu) d\nu$$

La chaleur spécifique à volume constant du cristal est donnée par :

$$(II-7) \quad C_v = \frac{dE}{dT} = \int_0^{\nu_M} \frac{dE_{T,\nu}}{dT} \mathcal{N}(\nu) d\nu.$$

En première approximation, nous avons considéré que le spectre des fréquences ne varie pas pour une faible variation de température. Si le cristal contient un atome-gramme de lithium, N est égal au nombre d'Avogadro et nous obtenons la chaleur spécifique atomique à

volume constant. Nous l'exprimons en calories :

(II-8)

$$C_v = \frac{3R}{J} \int_0^{\nu_M} \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2} \times \frac{\mathcal{N}(\nu)}{3N} d\nu$$

$$\text{avec } x = \frac{h\nu}{kT}.$$

Nous avons fait ce calcul en nous servant des résultats déjà obtenus pour la construction du spectre des fréquences $\mathcal{N}(\nu)$. La chaleur spécifique à volume constant a été déterminée par une intégration graphique et nous avons trouvé :

$$(C_v)_{calc} = 5,655 \text{ cal/Atome-gr} \times \text{deg.}$$

La chaleur spécifique à pression constante du lithium a été mesurée par Simon et Swain (1935) puis par Douglas, Epstein, Dever et Howland (1955). Nous avons adopté la valeur obtenue par ces derniers auteurs à la température ordinaire :

$$C_p = 5,852 \text{ cal/Atome-gr} \times \text{deg.}$$

Nous pouvons passer de la chaleur spécifique à pression constante C_p à la chaleur spécifique à volume constant C_v par les relations thermodynamiques classiques :

(II-9)

$$C_p - C_v = -\frac{T}{J} \frac{(\partial V / \partial T)_P^2}{(\partial V / \partial P)_T} = \frac{T}{J} V \alpha_L^2$$

V est le volume atomique

$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ représente le coefficient de dilatation cubique.

$\alpha_L = 3 \alpha_v$, α_L étant le coefficient de dilatation linéaire. Nous avons pris pour α_L la valeur mesurée par Pearson (1954) $\alpha_L = 46,5 \cdot 10^{-6}$.

$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ représente le coefficient de compressibilité. A la température ordinaire il est égal à $8,9 \cdot 10^{-12} \text{ dynes}^{-1} \text{cm}^2$ (Bridgman, 1938).

Nous obtenons

(II-10)

$$C_p - C_v = 0,199$$

$$\text{et } (C_v)_{exp} = 5,653 \text{ Cal/Atome-gr} \times \text{deg.}$$

L'accord observé entre la valeur calculée et la valeur expérimentale est exceptionnel, cependant nous ne devons pas perdre de vue que la

valeur calculée est obtenue avec une certaine marge d'erreur. Nous n'avons pas tenu compte de la contribution des électrons libres à la chaleur spécifique, on montre que celle-ci est généralement négligeable à la température ordinaire.

Nous pouvons conclure que le spectre des vibrations représenté à la figure II-26 rend bien compte de la chaleur spécifique du lithium à la température ordinaire.

Une étude complète de la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température suppose une connaissance du spectre des fréquences de vibration du réseau pour chaque température ; en effet, dans le cas du sodium, Curien (1954) a trouvé des spectres d'allure différente à 40, 80 et 290° K. Compte tenu de l'anisotropie élastique marquée du lithium, un spectre du type Debye ne saurait rendre compte de cette variation.

CONCLUSION.

La mesure du rapport du flux de rayons X diffusé au flux incident nous a permis de déterminer les fréquences des ondes d'agitation thermique qui se propagent à travers un monocristal de lithium.

A partir des valeurs de ces fréquences nous avons calculé les cinq coefficients de force interatomiques que nous avons introduits et qui paraissent suffisants pour décrire les propriétés élastiques du réseau cristallin du lithium.

Les constantes élastiques du lithium n'ont jamais été mesurées et il ne nous a pas été possible de comparer les valeurs que nous avons calculées avec d'éventuelles mesures expérimentales. Cependant, par référence au sodium, il semble que l'ordre de grandeur que nous avons observé soit correct.

Nous avons enfin construit le spectre des fréquences du réseau du lithium et nous en avons déduit la chaleur spécifique à volume constant. La valeur ainsi calculée coïncide avec la valeur expérimentale déterminée récemment.

Nous avons observé une anisotropie très marquée des propriétés élastiques du lithium ; il en résulte que toutes les relations théoriques traitant de la chaleur spécifique, du facteur de Debye-Waller, de la résistivité, ... et qui négligent cette anisotropie ne peuvent représenter la réalité. Nous pouvons ainsi expliquer en partie la divergence observée entre les différentes valeurs de la température caractéristique en fonction du phénomène étudié.

BIBLIOGRAPHIE. II.

- BARRETT, C. S. (1947). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 72, 245.
BRIDGMAN, P. W. (1938). — *Proc. amer. Acad. Sci.*, 72, 207.
CARPENTER, L. G., HARLE, T. F. et STEVARD, C. J. (1938). — *Nature*, G. B., 141, 1015.
CURIEN, H. (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 236.
DE SORBO, W. (1953). — *Acta Metallurgica*, 1, 459.
DOUGLAS, T. B., EPSTEIN, L. F., DEVER, J. L. et HOWLAND, W. H. (1955). — *J. amer. Chem. Soc.*, 77, 2144.
FINE, P. C. (1939). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 55, 355.
FUCHS, K. (1936). — *Proc. r. Soc.*, G. B., 157 A, 444.
KELLY, F. M. et MAC DONALD, D. K. C. (1953). — *Canad. J. Phys.*, 31, 947.
LEIBFRIED, G. et BRENIG, W. (1953). — *Fortschr. Phys.*, 1, 187.
PEARSON, W. B. (1954). — *Canad. J. Phys.*, 32, 708.
QUIMBY, S. L. et SIEGEL, S. (1938). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 54, 293.
SIMON, F. et SWAIN, R. C. (1935). — *Z. phys. Chem.*, B 28, 189.
YOWELL, E. C. (1951). — *Proc. Computation Seminar I. B. M.*, 112.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	61
Chapitre I-I : DYNAMIQUE DU RÉSEAU CRISTALLIN, APPLICATION AU LITHIUM.....	62
§ I-1. Coefficients de force interatomiques du réseau.....	62
§ I-2. Dynamique du réseau.....	62
§ I-3. Application au lithium.....	63
1. Coefficients de force.....	63
2. Constantes élastiques.....	63
3. Positions particulières du vecteur d'onde.....	63
§ I-4. Les constantes élastiques calculées par Fuchs.....	65
Chapitre I-II : DIFFUSION DES RAYONS X.....	65
§ II-1. Pouvoir diffusant global.....	65
§ II-2. Pouvoir diffusant du premier ordre.....	66
1. Le facteur de Debye-Waller.....	67
2. L'énergie de l'onde élastique.....	67
§ II-3. Pouvoirs diffusants d'ordre plus élevé.....	68
1. Le pouvoir diffusant du second ordre.....	68
2. Le pouvoir diffusant du troisième ordre.....	68
§ II-4. Pouvoir diffusant par effet Compton.....	69
Chapitre I-III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.....	70
§ III-1. Définition du pouvoir diffusant global moyen.....	70
§ III-2. Dispositif expérimental.....	71
1. Spectromètre.....	71
2. Méthode de mesure.....	72
§ III-3. Correction de divergence.....	72
1. Construction du domaine de divergence.....	73
2. Correction de divergence.....	73
§ III-4. Conditions expérimentales.....	74
1. Diffusion par transmission.....	74
2. Épaisseur du cristal.....	75
3. Choix de la longueur d'onde.....	75
§ III-5. Réalisation de monocristaux de lithium.....	75
Chapitre II-I : RÉSULTATS.....	77
§ I-1. Mesure du pouvoir diffusant.....	77
1. Etude de la diffusion produite par les ondes longitudinales.....	77
2. Etude de la diffusion produite par les ondes transversales.....	78
§ I-2. Courbes de dispersion des fréquences et des vitesses.....	80
§ I-3. Calcul des coefficients de force interatomiques.....	81
§ I-4. Calcul des constantes élastiques du lithium.....	84
1. Comparaison avec les valeurs calculées par Fuchs.....	84
2. Calcul de la compressibilité du lithium.....	84
3. Anisotropie élastique du lithium.....	84
4. Calcul des vitesses de propagation des ondes acoustiques.....	85
§ I-5. Le spectre des fréquences de vibration du réseau du lithium.....	85
1. Courbes de dispersion des fréquences suivant les axes de symétrie.....	86
2. Construction du spectre des fréquences.....	86
3. Résultats.....	87
§ I-6. Calcul de la chaleur spécifique du lithium.....	88
CONCLUSION.....	89
BIBLIOGRAPHIE I.....	76
— II.....	90

DEUXIÈME THÈSE

ÉTUDE DE LA PYROÉLECTRICITÉ

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 28 avril 1958,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

E. URION.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 30 avril 1958.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Président du Conseil de l'Université.

G. MAYER.

